

Reversible Umlagerungen bei Nitroolefinen

von
Peter Werkhoff
—
aus
Kreuzburg O/S

1971 № 40 4

Reversible Umlagerungen bei Nitroolefinen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Peter Werkhoff

aus

Kreuzburg O/S

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

6. Juli 1971

Dekan:

Prof. Dr. W. Jaenicke

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Hesse

2. Berichterstatter:

Priv. - Doz. Dr. A. Maercker

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet!

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. Hesse

bin ich für die Stellung des Themas und sein stets großes Interesse an der Durchführung dieser Arbeit, sowie für das Vertrauen, das er mir durch die Übertragung der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle entgegengebracht hat, zu größtem Dank verpflichtet.

Meinen Freunden und Kollegen danke ich für zahlreiche wertvolle Ratschläge und anregende Diskussionen der vorliegenden Probleme

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

A.	Allgemeiner Teil	1
I.	Literaturübersicht über Darstellungsmethoden und Reaktionen von Nitroolefinen	1
	1) Synthesemöglichkeiten	1
	2) Reaktionen	7
B.	Spezieller Teil	16
I.	Dreikohlenstofftautomerie	16
II.	Gaschromatographischer Teil	20
	1) Die Analyse von Tautomerengemischen und das Katalysatorproblem bei Isomerisierungs- und Umlagerungsvorgängen	20
	2) Quantitative Analyse	23
	3) Präparative Gaschromatographie	25
III.	Struktur der Nitroolefine	27
	1) Eigenschaften	27
	2) UV-Spektren	29
	3) IR-Spektren	39
	4) NMR-Spektren	50
	a) Einfluß der Nitrogruppe auf Alkylprotonen konjugierter Nitrosysteme	65
	b) Inkrementberechnungen für die Nitrogruppe	68
	c) Einfluß der Nitrogruppe auf die chemische Verschiebung olefinischer Protonen konjugierter Nitroolefine	82
	d) Inkrementberechnungen für die Nitromethylgruppe	86
	e) Einfluß der Nitrogruppe auf die chemische Verschiebung olefinischer Protonen in dekonjugierten Nitroolefinen	94

IV.	Basenkatalysierte Isomerisierung von 2-Nitro-3-methylbuten(2) und 3-Nitro-2-methylbuten(1)	97
	1) Das Tautomeriegleichgewicht	97
	2) Kinetik der Isomerisierung	101
	3) Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts	106
	4) Kurze Diskussion des Mechanismus der Dreikohlenstofftautomerie bei Nitroolefinen	113
V.	1.3-Nitroallylumlagerungen	114
	1) Gleichgewichtseinstellung durch Erhitzen	114
	2) Theoretische Betrachtungen	122
VI.	1.2-Nitrogruppenverschiebungen	126
	1) Isomerengleichgewicht zwischen 1-Nitro-3-methylbuten(1) und 2-Nitro-3-methylbuten(1). Lösungsmiteileinfluß und Kinetik.	127
	2) Geltungsbereich der Umlagerung	134
	3) Reaktionsmechanismus	143
VII.	Cyclische Nitroolefine	151
VIII.	α -Nitroketone	165
	1) Literaturübersicht	165
	2) Ozonolyse von 3-Nitro-2-methylbuten(1)	169
C.	Experimenteller Teil	172
	Allgemeines	172
I.	Kondensationen von Nitroalkanen mit Aldehyden und Ketonen	173
	1) Umsetzung von Nitroalkanen und Formaldehyd	173
	a) Pottasche und Kaliumhydroxid als Katalysator	173
	b) Natriummethylat als Katalysator	173
	2) Umsetzung von Nitroalkanen und Acetaldehyd	175
	3) Umsetzung von Nitroalkanen mit höheren Aldehyden	175

4) Umsetzung von Nitroalkanen mit aliphatischen Ketonen	176
5) Umsetzung von Nitroalkanen mit cyclischen Ketonen	176
II. Nitroalkylacetate	177
III. Nitroolefine aus Nitroalkylacetaten	177
IV. Nitroolefine aus Nitroalkoholen	179
V. Anlagerung von Distickstofftetroxid an Olefine	180
VI. Darstellung der isomeren Nitroolefine $C_5H_9NO_2$	181
VII. Darstellung der isomeren Nitroolefine $C_6H_{11}NO_2$	186
VIII. Darstellung der isomeren Nitroolefine $C_7H_{13}NO_2$	190
IX. Halogennitroolefine	192
X. Cyclische Nitroolefine	193
XI. Ozonspaltungen	196
1) Ozonisierung von 3-Nitro-2-methylbuten(1)	196
2) Ozonisierung von 2-Nitro-3-methylbuten(1)	197
3) Ozonisierung von 1-Nitro-3-methylbuten(1)	198
XII. Gleichgewichtsuntersuchungen und Umlagerungsreaktionen	198
XIII. Elementaranalysen	199
Literaturverzeichnis	201

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über thermische, stickoxid- und basenkatalysierte Isomerisierungsvorgänge aliphatischer und cyclischer Nitroolefine berichtet.

Das basenkatalysierte Tautomerengleichgewicht zwischen 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 und 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 ist untersucht worden. Die Auswahl geeigneter Katalysatoren in Verbindung mit der gaschromatographischen Analyse nach verschiedenen Einwirkungszeiten erlaubt Einblicke in den kinetischen Ablauf dieses Isomerisierungsvorgangs. Die Gleichgewichtslage und die Isomerisierungsgeschwindigkeit hängen vom Lösungsmittel ab. Das zweite α, β -ungesättigte Isomere 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10 läßt sich nicht mit in die basenkatalysierte Tautomerie von 1 und 2 einbeziehen. Unter den gewählten Bedingungen erfährt 10 eine reversible Umlagerung in das strukturisomere 1-Nitro-3-methylbuten(1) 9. Dabei handelt es sich nicht um eine speziell auf 9 und 10 beschränkte Umlagerung. Weitere Untersuchungen an Nitropenten, Nitrohexenen, Nitroheptenen, Nitromethylbutenen, Nitromethylpentenen und Nitromethylhexenen lassen diese Isomerisierung als allgemeine 1.2-Umlagerungsreaktion konjugierter Nitroolefine erkennen. Die reversible 1.2-Nitrogruppenverschiebung tritt allerdings immer nur dann auf, wenn ein zur Nitrogruppe β -cis-ständiges Wasserstoffatom vorhanden ist. Ein Mechanismus zur reversiblen 1.2-Umlagerung wird vorgeschlagen. Deuteriumaustauschversuche machen einen Angriff der Base am β -ständigen cis-Proton wahrscheinlich.

Reagiert 2 unter dem Einfluß von basischen Katalysatoren im Sinne einer Dreikohlenstofftautomerie, so führt die thermische Behandlung dieses Nitroolefins zu ganz anderen Ergebnissen. Beim Erhitzen lagert sich 2 in trans- und cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 bzw. 4 um. Es handelt sich dabei um eine radikalische Allylumlagerung, katalysiert durch Stickstoffdioxid, das durch spurenweise Zersetzung gebildet wird. Auch andere Radikalbildner können diese Umlagerung auslösen. Die 1.3-Nitroallylumlagerung ist nicht auf aliphatische Systeme beschränkt, auch cyclische Nitroalkene erleiden

unter Stickoxid-Katalyse bei Raumtemperatur die analoge, reversible Umlagerung. Die Gleichgewichte liegen dabei weitgehend auf Seiten der endo-Isomeren. Alle weiteren thermischen und basenkatalysierten Umlagerungen cyclischer Nitroolefine zeigen ganz allgemein, daß sich die Ausbildung einer exo-Doppelbindung bei Nitrocyclopentan- und Nitrocyclohexan-Systemen als ungünstiger erweist.

IR-, UV- und NMR-spektroskopische Untersuchungen konjugierter und dekonjugierter Nitroverbindungen lassen charakteristische Merkmale und Unterschiede der verschiedenen Substitutionstypen erkennen. An Hand des umfangreichen experimentellen Materials ist eine Inkrementberechnung für die Nitrogruppe konjugierter und die Nitromethylgruppe dekonjugierter Nitroolefine durchgeführt worden. Die Abweichungen der chemischen Verschiebungen zwischen experimentellen und berechneten Werten liegen in engen Grenzen und erlauben Schlüsse auf die Struktur unbekannter Nitroalkene.

Die Ozonspaltung der dekonjugierten Verbindung 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 stellt einen neuen Syntheseweg in die Stoffklasse der α -Nitroketone dar.

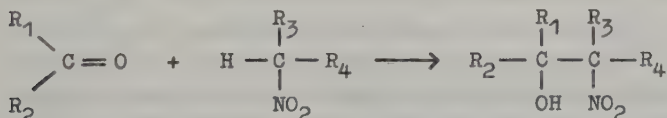
A. Allgemeiner Teil

I. Literaturübersicht über Darstellungsmethoden und Reaktionen von Nitroolefinen.

1) Synthesemöglichkeiten

Zur Synthese von Nitroolefinen sind in der Literatur schon viele Wege aufgezeigt. Die ersten Arbeiten beschreiben die Nitrierung tertiärer Alkohole ¹⁾, eine Methode, die mehrere Produkte und sehr schlechte Ausbeuten liefert. L. Henry ²⁾, R. Schiff ³⁾ und V. Meyer ⁴⁾ setzen halogenierte Olefine mit Silbernitrit um und erhalten in allerdings oft mäßigen Ausbeuten dekonjugierte Nitroolefine. Nach einer neueren Synthese für β,γ -konjugierte Nitroalkene werden ungesättigte Bromverbindungen mit Silbernitrit oder N_2O_4 zur Reaktion gebracht ⁵⁾. Die Nitrierung der Bromolefine erfolgt bei $-20^\circ C$ in wasserfreiem Äther mit Distickstofftetroxid unter Argon-atmosphäre.

Viele Arbeiten zur Darstellung von Nitroolefinen gehen über die entsprechenden Nitroalkohole, die durch Kondensation von Nitroalkanen mit Aldehyden ⁶⁻¹⁷⁾ ²⁰⁻²⁶⁾ bzw. Ketonen ²⁷⁻⁴²⁾ erhalten werden. Als Kondensationsmittel finden $KHCO_3$, KOH, KF, K_2CO_3 , Natriummethylat, Amine, komplexe Alkoholate und basische Ionenaustauscher Verwendung. Die Reaktion entspricht einer Aldolkondensation und läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



Über den Mechanismus der Kondensation informieren J.F. Bourland und H.B. Hass ⁸⁾, während J. Boileau umfangreiche Untersuchungen zur Reaktionskinetik durchgeführt hat ⁹⁾.

β -Aryl- β -Hydroxynitroalkane können z.T. nicht isoliert werden und lassen schon bei ganz normalen Kondensationsbedingungen

spontan Nitroolefine entstehen.

Die Nitroalkohole können einerseits unter verschiedenen Reaktionsbedingungen direkt Wasser abspalten ⁴³⁻⁴⁸⁾, andererseits bequem mit Acetanhydrid ⁴⁹⁻⁵³⁾ oder Acetylchlorid ⁵⁴⁾ in die entsprechenden Ester überführt werden. Besonders bewährt hat sich die Umsetzung der Nitroalkohole mit Phthal säureanhydrid ^{19) 55-60)}. Die Ausbeuten werden dabei in vielen Fällen durch Zusatz von Schwefelsäure oder Natrium- bzw. Kaliumacetat verbessert. J.J. Riehl und F. Lamy ⁶¹⁾ berichten über einen neuen Syntheseweg für Nitroalkylacetate durch Oxydation von Nitroalkoholen mit Bleitetraacetat. Die besten Resultate werden mit Nitroalkanen als Lösungsmittel erzielt, aber auch Benzol oder Methylenchlorid finden Verwendung. Die Spaltung der Acetate und Benzoate ^{12) 14) 49) 62-66)} liefert, im Gegensatz zur direkten Wasserabspaltung, höhere Ausbeuten. Interessant ist hier die Arbeit von H.M. Gold ⁶⁷⁾, der eine thermische Abspaltung von Essigsäure aus den Acetaten durchführt, bzw. die Nitroolefine durch katalytische Zersetzung der Ester mit Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Calciumsulfat oder Aluminiumphosphat erhält. Eine Patentvorschrift von H.M. Gold ⁶⁸⁾ führt durch katalytische Dampfphasenspaltung von acetylierten β -Hydroxy-Nitroverbindungen zu Nitroalkenen. L.M. Kozlov und Mitarbeiter ⁴²⁾ setzen Phosphorhalogenide in Gegenwart von Pyridin in Äther mit Nitroalkoholen zu Nitro-Phosphorsäure-Estern um, aus denen ebenfalls durch Pyrolyse die gewünschten Nitroolefine gewonnen werden.

Auf eine interessante Darstellungsmöglichkeit konjugierter Nitroolefine sei noch besonders hingewiesen. G.A. Bonetti et al. ⁶⁹⁾ lösen Gemische aus Nitroalkoholen und Dinitroparaffinen in 2.2.4-Trimethylpentan und bewirken die Eliminierung von HX ($X = NO_2, OH$) unter Rückfluß mit einem Aluminiumoxid (25 %) - Siliciumdioxid (75 %) - Katalysator. Eine verbesserte Synthese für 2-Nitro-1-alkene beschreiben G.B. Bachman und N.W. Standish ⁷⁰⁾, die Formaldehyd und Nitroalkane in Gegenwart von Magnesiumsulfat und tertiären aliphatischen Aminen in der Dampfphase zur Reaktion bringen.

Einer weiteren Synthese liegen Alkylnitronitrate zu Grunde. C.W. Scaife, H. Baldock und A.E. Wilder - Smith ⁷¹⁾ gewinnen die Nitroolefine durch Behandeln mit Basen, während eine Arbeit von R. Wilkendorf und M. Trénel ⁴⁴⁾ über die thermische Zersetzung der Alkylnitronitrate berichtet.

Eine allgemeine Methode zur Darstellung konjugierter Nitroolefine geht von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus, die durch Anlagerung von Distickstofftetroxid in β -Dinitroalkane, β -Nitroalkylnitrite bzw. β -Nitroalkohole übergeführt werden. Die Eliminierung der anorganischen Säuren erfolgt mit basischen Reagentien. Eine allgemeine Einführung geben J.L. Riebsomer ⁷²⁾, N. Levy, C.W. Scaife und A.E. Wilder - Smith ^{18) 48) 73)}, die die Umsetzungen von substituierten Äthylenen, Propenen, Butenen und Cyclohexenderivaten mit N_2O_4 aufgeklärt und untersucht haben. Dieser interessante Syntheseweg ist in neuerer Zeit mehrfach aufgegriffen und verbessert worden ^{74) 75)}.

Behandelt man α -Olefine mit einem Gemisch aus Stickstoffdioxid und Distickstofftetroxid bei hohen Temperaturen, so erhält man als primäre Reaktionsprodukte eine Mischung aus 1.2-Dinitroparaffinen und Salpetrigsäureestern von Nitroalkoholen (Alkylnitriten) ⁷⁴⁾. Die Hydrolyse liefert Nitroalkohole. Führt man die Reaktion bei tiefen Temperaturen durch, so entstehen zusätzlich Salpetersäureester (Nitroalkylnitrate). Aus den isolierten Reaktionsprodukten gewinnt man die Nitroolefine mit NaOH, KOH, MgO, CaO, Natriumacetat oder Silicium-Aluminium-Katalysatoren. Recht brauchbare Ergebnisse liefern die Umsetzungen von Olefinen mit Stickoxid ⁷⁶⁾ in Gegenwart von 0.01 % N_2O_4 als Katalysator in Tetrachlorkohlenstoff bzw. ohne Lösungsmittel im Autoklaven ⁷⁷⁾. Auch bei der Behandlung mit Ammoniak oder Harnstoff in absolutem Dioxan oder absolutem Äther ^{78) 79)}, mit Alkoholaten ⁷⁹⁾ oder mit methanolischer Natronlauge ⁸⁰⁾ werden die Dinitroparaffine und Nitroalkylnitrite in hohen Ausbeuten in α, β -ungesättigte Nitroverbindungen übergeführt.

Cyclische Nitroolefine werden aus Olefinen und N_2O_4 gewonnen, wobei man die in absolutem Äther entstehenden Reaktionsgemische, die die Dinitroverbindung enthalten, direkt mit wässriger Natronlauge behandelt ⁸¹⁾. Diese Arbeitsweise ist zuerst von H. Wieland und E. Blümich ⁸²⁾ zur Gewinnung von 1-Nitrocyclohexen beschrieben worden.

Über den radikalischen Ablauf und die Stereochemie bei der Addition von N_2O_4 an olefinische Doppelbindungen informieren J.C.D. Brand und I.D.R. Stevens ⁸³⁾.

Ebenso sind in der Literatur Arbeiten über die Anlagerung von Distickstofftrioxid ⁸⁴⁾ ⁸⁵⁾ und Distickstoffpentoxid ⁸⁶⁾ an olefinische Doppelbindungen vorhanden. Eine Abhandlung über die direkte Einführung von Nitrogruppen in Alkene mit N_2O_3 nach der Bruckner - Methode ist bei T.R. Govindachari und Mitarbeitern zu finden ⁸⁷⁾.

Neuere Methoden zur Synthese von Nitroolefinen gehen von Alkenen aus, die durch Addition von Nitrylchlorid, Nitryljodid, Jodnitrat, Nitrosylchlorid und Acetylnitrat in β -Halogennitroalkane, β -Halogennitrosoverbindungen und β -Nitroalkylacetate umgewandelt werden.

Jean Ville ⁸⁸⁾ setzt Olefine mit Nitrylchlorid zu Nitrochloralkanen um und gelangt entweder durch direkte Chlorwasserstoffabspaltung mit Natriumacetat oder auf dem Umweg über das bei der Reaktion der Nitrochlorverbindung mit Kaliumacetat erhaltene Nitroalkylacetat zu den gewünschten Produkten. Über die Addition von Nitryljodid an ungesättigte Kohlehydrat-Derivate und die nachfolgende Jodwasserstoff-Eliminierung mit Natriumhydrogencarbonat in siedendem Benzol liegen Untersuchungen von W.A. Szarek und Mitarbeitern vor ⁸⁹⁾. A. Hassner, J. Kropp und G. Kent ⁹⁰⁾ behandeln die aus verzweigten, ungesättigten aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen und Nitryljodid erhaltenen 1-Nitro-2-Jodalkane dagegen in ätherischer Lösung mit Pyridin. Die Stereochemie der Nitryljodid-Addition wird diskutiert.

Nitroolefine entstehen ebenfalls bei der Anlagerung von

Nitrosylchlorid bei -50°C in Äther an mono- und dialkyl-substituierte Äthylene⁹¹⁾. Das Ende der Umsetzung erkennt man am Auftreten von charakteristischen bläulichen bzw. grünen Farbtönen. Die primär gebildeten NOCl-Addukte zersetzen sich zu monomeren Nitrosohalogenverbindungen, die in Dichloralkane und Chlornitroalkane und schließlich mit wässriger Kalilauge in Nitroalkene übergehen. Ebenfalls recht gute Ergebnisse erhält man bei der Addition von Jodnitrat an cyclische Olefine⁹²⁾. Je nach Versuchsbedingungen können sowohl Alkyl-Jodnitrate als auch Alkylhalogennitroverbindungen entstehen. Die Nitroolefine gewinnt man daraus mit Silberoxid. U.E. Dinner⁹³⁾ lagert Jodnitrat in Chloroform-Pyridin-Lösung bei Raumtemperatur an Alkene an und isoliert aliphatische Jodsalpetersäureester und Jodalkylpyridiniumnitrate.

Bei der Umsetzung von einfachen aliphatischen und cyclischen Alkenen mit Acetylnitrat⁹⁴⁻⁹⁸⁾ entstehen Mischungen aus Nitroolefinen und Nitroalkylacetaten. Als Nebenprodukte treten geringe Mengen von Nitroalkylnitraten auf. Der Zusatz einer geringen Menge conc. H_2SO_4 hat sich besonders bei weniger reaktiven Olefinen gut bewährt. Die Ester werden mit Kalium-tertiär-butanolat in tert. Butylalkohol oder Triäthylamin in Dioxan oder Äther in Mischungen von α - und β -Nitroolefinen umgewandelt. Der Franzose St. Deswarte hat die Umlagerungen von Nitronsäuren aus α -Nitroalkoholen zur Synthese von Nitroolefinen ausgenutzt⁹⁹⁾.

A.T. Blomquist und T.H. Shelley¹⁰⁰⁾ setzen sekundäre Amine und Formaldehyd zu Mannichbasen um und kondensieren anschließend mit Nitroalkanen zu Nitroalkylaminen. Die thermische Zersetzung der Hydrochloride der Nitroalkylamine liefert in guten Ausbeuten die gewünschten Nitroolefine.

Eine Variante von W.D. Emmons et al.¹⁰¹⁾ beschreibt die Anlagerung von Bortrifluorid an Nitroalkylamine in Petroläther bei 0°C zu Bortrifluorid-Addukten. Die thermische Zerlegung der Bortrifluorid-Addukte im Vakuum liefert sehr hohe Ausbeuten an Nitroolefinen und kann schon bei relativ tiefer Temperatur durchgeführt werden. Der entscheidende Vorteil

dieses Verfahrens dürfte wohl darin bestehen, daß bei Temperaturen unter 100°C Polymerisationserscheinungen größtenteils unterbleiben und dadurch die Ausbeuten erheblich gesteigert werden.

Die Synthese von 2-Nitroalkenen durch basenkatalysierte Umlagerung der isomeren 1-Nitroalkene und die Darstellung von cis-Nitroolefinen, über die in der Literatur bisher nur wenig bekannt ist ^{161) 212)}, beschreiben G. Hesse und V. Jäger ¹⁰²⁾. Cis-1-Nitropropen(1) wird einerseits durch photochemische Isomerisierung von trans-1-Nitropropen(1) in n-Pentan und andererseits durch Isomerisierung mit saurem Aluminiumoxid, Akt.stufe I, gewonnen. Die katalytische Aktivität von Aluminiumoxid gegenüber Systemen, die zu Allylumlagerungen fähig sind, ist auch schon bei α,β -ungesättigten Ketonen ¹⁰³⁾ mit basischem Aluminiumoxid gezeigt worden.

Ausgangsverbindungen und Methoden zur Darstellung von Nitroolefinen sind also in weitem Umfang variiert worden. Die Literatur enthält noch viele interessante Patentvorschriften, die zum Teil recht brauchbare Abänderungen und Verbesserungen der üblichen Darstellungsmethoden enthalten. Auf die zahlreichen Varianten durch Änderung von Lösungsmittel, Katalysator oder Temperatur usw. soll nicht eingegangen werden.

Interessant ist vielleicht auch die Möglichkeit zur gezielten Synthese substituierter Nitroolefine. K. Klager ¹⁰⁴⁾ setzt einfache Nitroolefine in eine Diels-Alder-Reaktion ein und erhält durch Pyrolyse der Diels-Alder-Produkte die entsprechend substituierten Nitroolefine.

J.C. Snowdon und H.O.L. Fischer ¹⁰⁵⁾ führen eine Kondensation von Nitromethan mit Arabinose bzw. Glucose zum Nitroalkohol durch. Anschließende Acetylierung mit Acetanhydrid und die nachfolgende Eliminierung von Essigsäure aus den β -Nitroalkylacetaten mit Natriumbicarbonat führt zu den gewünschten acetylierten Nitroolefinen.

Die Umsetzung von Nitroessigsäure mit Aldehyden und Enaminen ist von W.L.F. Armarego ¹⁰⁶⁾ zu einer recht brauchbaren Nitroolefinsynthese ausgebaut worden. Cyclische Enamine liefern

mit Nitroessigsäure primär Nitromethan-Addukte, die unter Abspaltung von sekundären Aminen mit wasserfreiem Natriumacetat in Nitromethylcyclohexene- und pentene übergehen.

2) Reaktionen

Die Chemie der Nitroolefine ist vielseitig und umfangreich und besonders in den letzten Jahren zur guten Darstellung vieler Verbindungsklassen ausgebaut worden. Die einfacheren Reaktionen von Nitroolefinen sind 1947 in einem zusammenfassenden Artikel über aliphatische Nitroverbindungen behandelt. Dort wird über die Umsetzung mit Alkoholen ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹) und Mercaptanen ¹¹⁰⁻¹¹²) zu Nitroalkyläthern und Nitroalkylthiolen berichtet. R.L. Heath und Mitarbeiter setzen Nitroolefine mit Natriumhydrogensulfit zu Nitroalkylsulfonaten ¹¹³), mit Aminen zu Nitroalkylaminen ¹¹⁴) und mit wasserfreiem Chlorwasserstoff zu Dichloroximen ¹¹⁴) um. Außerdem wird das Verhalten der Nitroolefine gegenüber metallorganischen Verbindungen ¹¹⁵) ¹¹⁶) und Cyaniden ¹¹⁷) ¹¹⁸), sowie ihre Überführung in Dinitroparaffine ¹¹⁹) untersucht. Nitronitrile dienen als nützliche Ausgangsstoffe in der pharmazeutischen und der Farbstoffindustrie. Ein Übersichtsartikel über Reaktionen und Darstellungen aliphatischer Nitroverbindungen ist in "Open Chain Nitrogen Compounds" von P.A.S. Smith ¹²⁰) enthalten.

Die Synthese aliphatischer Nitroalkylsulfonate - wichtige chemische Zwischenprodukte der Waschmittelindustrie - aus Nitroolefinen und Natrium- bzw. Ammoniumhydrogensulfit ist 1950 nochmals von H.M. Gold ¹²¹) aufgegriffen worden, der dabei die Beeinflussung der Anlagerung durch Änderungen des pH-Wertes genau studierte. Ebenso konnte die Darstellung der Nitroalkylamine ¹²²) ¹²³), sowie die Addition der Thiole an Nitroolefine ¹²⁴) entscheidend verbessert werden. Die Anlagerung von aromatischen Mercaptanen und Sulfinsäuren läßt α -(Nitromethyl)benzylarylsulfide- und sulfone entstehen ¹²⁴). Bei der Reduktion der schwefelhaltigen Verbindungen zu

β -Arylmercaptophenyläthylaminen und β -Arylsulfonylphenyläthylaminen erhält man Produkte, die pharmakologisches Interesse besitzen. Die Umsetzung aromatischer und aliphatischer Nitroolefine mit Hydroxylamin verfolgen C.D. Hurd und J. Patterson ¹²⁵⁾, deren Artikel zusätzlich Literaturhinweise über die Anlagerung nucleophiler Reagentien an die elektrophile C=C-Doppelbindung ungesättigter Nitrosysteme enthält. Zur Charakterisierung und Unterscheidung α, β -ungesättigter Nitroolefine kann die Anlagerung von Semicarbazid, Thiosemicarbazid, Phenylhydrazin und 2.4-Dinitrophenylhydrazin benutzt werden ¹²⁶⁾ ¹²⁷⁾. Im Gegensatz zu einer ganzen Anzahl ungesättigter stickstoffhaltiger Verbindungen reagieren Nitroolefine jedoch nicht mit Tetrafluorhydrazin ²³¹⁾. D. Nightingale und J.R. Janes ¹²⁾ beschreiben die Umwandlung von Nitroolefinen in Ketone. Die Nitroolefine werden mit Zink und Eisessig zu Ketoximen reduziert, die durch Hydrolyse mit 4n-Schwefelsäure in Gegenwart von Formalin in die entsprechenden Ketone übergeführt werden. Andere Autoren führen die Reduktion zur Ketoverbindung mit Eisen-Salzsäure durch ⁶⁵⁾ ¹²⁸⁾ ¹²⁹⁾.

Ein russischer Arbeitskreis um V.V. Perekalin beschäftigt sich mit der Umsetzung von Nitroolefinen mit C - H-aciden Verbindungen. Aliphatische und aromatische Nitroolefine werden dabei mit Malonester ¹³⁰⁻¹³²⁾, Dimedon ¹³³⁾, Barbitursäure ¹³⁴⁾ und Verbindungen mit aktiven Methylgruppen ¹³⁵⁾ ¹³⁶⁾ zur Reaktion gebracht.

Der Beitrag von F. Boberg und G.R. Schultze ¹³⁷⁾ befaßt sich mit der Darstellung von β -Nitro- β -methylstyrol- und α -Nitrostilben-Malonester-Addukten, wobei die diastereomeren Anlagerungsprodukte isoliert werden. C.T. Bahner ¹³⁸⁾ erhält mit Natrium in absolutem Dioxan Nitroolefin-Malonesterderivate, die sich zur Herstellung vieler organischer Verbindungen bewährt, besonders aber in der pharmazeutischen Industrie als wertvoll erwiesen haben. Der gleiche Autor berichtet auch über die Reaktion mit Cyanessigester ¹³⁹⁾.

1.3-Cyclohexandion und andere β -Diketone gehen mit Nitroolefinen in Gegenwart von Alkoholat die Michael-Addition ein, wobei verschieden substituierte Abkömmlinge des hydrierten Benzoxazins erhalten werden ¹⁴⁰⁾. Eine ausführliche Literaturübersicht über die verschiedenen Möglichkeiten der Michael-Addition an ungesättigte Nitroverbindungen ist im genannten Artikel vorhanden. Auf Umsetzungen vom Michael-Typ mit Nitroolefinen "in situ", die sich aus 2-Nitroalkylacetaten bilden, sei noch besonders hingewiesen ¹⁴¹⁾. H. Feuer und R. Miller ¹⁴¹⁾ übertragen die Michael-Addition mit Nitroolefinen auf Dinitroparaffine, Nitroamine, primäre und sekundäre Nitroparaffine und gelangen u.a. in die Stoffklasse der verzweigten Nitroketone.

H. Stetter und K. Hoehne ¹⁷⁷⁾ berichten über den Verlauf der Michael-Addition von Dihydroresorcin an aliphatische und aromatische Nitroolefine. Diese Reaktion wurde im Hinblick auf eine mögliche Synthese langkettiger Aminocarbonsäuren näher untersucht, führt jedoch überraschenderweise zu einem Benzoxazin-N-oxid-Derivat. Die alkalische Verseifung des isolierten Zwischenproduktes ergibt ein Korksäurederivat, während die katalytische Hydrierung in die Indolon(4)-Reihe führt. Demgegenüber nimmt die Addition von unsubstituiertem Nitroäthyl einen normalen Verlauf und liefert ausschließlich 1.1-Bis-[2-nitroäthyl]cyclohexandion-(2.6). Ein anderer Arbeitskreis kann diese Ergebnisse jedoch nicht bestätigen und fordert die Bildung einer cyclischen Hydroxamsäure ¹⁷⁸⁾.

Sehr interessant ist die Tatsache, daß man mit Hilfe von Nitroolefinen Derivate aus der Furanreihe aufbauen kann ^{81) 142)}. Die große Reaktionsfreudigkeit der heute bequem zugänglichen ungesättigten Nitroverbindungen läßt sich auch zu Synthesen stickstoffreier Substanzen ausnützen, indem man die Nitroverbindung zunächst mit leicht reagierenden Partnern umsetzt und dann aus den Reaktionsprodukten die NO_2 -Gruppe mit Hilfe der Nef-Reaktion eliminiert. Aus β -Ketosäureestern und Nitroolefinen entstehen in ätherischer Lösung die verhältnismäßig

gut beständigen aci-Nitro-Addukte oder Nitronensäuren, die bei der thermischen Behandlung die Nef-Reaktion eingehen. Mit conc. Salzsäure werden die primären Reaktionsprodukte über 1.4-Diketoester in Furancarbonsäureester übergeführt. Durch Decarboxylierung der erhaltenen Säuren werden die Furanderivate isoliert.

Durch Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid in Methanol können je nach Versuchsbedingungen entweder α -Methoxyoxime oder gesättigte Nitroverbindungen und Oxime gewonnen werden ¹⁴³⁾. Beim langsamen Zutropfen einer methanolischen Lösung von Zinn(II)-chlorid und Salzsäure zu einer gekühlten Lösung der Nitroolefine in wässrigem Methanol entstehen in glatter Reaktion und guten Ausbeuten α -Methoxyoxime. Einen anderen Verlauf nimmt die Reduktion, wenn man das Nitroolefin langsam in eine gekühlte Lösung von Zinn(II)-chlorid in wässrigem Methanol einträgt. In diesem Falle werden die entsprechenden gesättigten Nitroverbindungen, Oxime oder ein Gemisch der beiden Stoffe erhalten. Die Überführung von Nitroolefinen in gesättigte Ketoxime ist bereits mit anderen Reduktionsmitteln wie Zinkstaub und Eisessig ¹²⁾ ¹⁴⁴⁾ oder Eisen und Salzsäure ⁶⁵⁾ ¹²⁸⁾ ¹²⁹⁾ durchgeführt und zu brauchbaren präparativen Methoden entwickelt worden. Demgegenüber bietet die Verwendung von Zinn(II)-chlorid keine besonderen Vorteile. Ein größeres praktisches Interesse dürfte dagegen die Bildung der gesättigten Nitroverbindungen beanspruchen, denn die Reduktion von Nitroolefinen zu gesättigten Nitroverbindungen ist bisher nur mit komplexen Hydriden, wie Natriumborhydrid, Lithiumborhydrid, Natriumtrimethoxyborhydrid ¹⁴⁵⁾ und Lithiumaluminiumhydrid ¹⁴⁶⁾ ¹⁴⁷⁾ gelungen, während die katalytische Hydrierung nur bei Arylnitroolefinen ⁴⁷⁾ ¹⁰⁵⁾ ¹⁴⁸⁻¹⁵²⁾ durchgeführt worden ist. Erst 1967 hatten C. Michalski und G.A. Bonetti ¹⁵³⁾ mit der Hydrierung aliphatischer Nitroolefine zu gesättigten Nitroverbindungen Erfolg, als sie die Reaktion in Dioxan oder Essigsäureäthylester mit Palladium-Kohle-Katalysatoren bei 25°C ablaufen ließen. Bei der katalytischen Hydrierung in alkoholischer

HCl¹⁵⁴⁾ und der Reduktion mit Zink oder Magnesium in Eisessig¹⁵⁵⁾ entstehen gesättigte Oxime, als Nebenprodukte werden α -Hydroxyketone und Säureamide (evtl. durch Beckmann-Umlagerungen der Oxime) erhalten. Das Auftreten von Aminen ist bei der Umsetzung von Nitroolefinen mit Lithiumaluminiumhydrid¹⁴⁶⁾ ¹⁴⁷⁾ und Raney-Nickel in wasserfreiem Medium bei hoher Temperatur¹⁵⁶⁾ ¹⁵⁷⁾ beobachtet worden.

Die bisher nur wenig bearbeitete und schwer zugängliche Verbindungsklasse der α -Chloroxime wird durch Reduktion der Nitroolefine mit einer ätherischen Lösung von Zinn(II)-chlorid in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei -10°C bis 0°C erhalten¹⁵⁸⁾. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert und eine zusammenfassende Deutung aller bekannten Umsetzungen von Nitroolefinen mit SnCl_2 gegeben.

Bereits 1938 erkannten K. Alder, H.F. Rickert und E. Windemuth¹⁵¹⁾, daß Nitroolefine als dienophile Komponenten bei der Addition eines Diens an ein Olefin verwendet werden können. Die Anlagerung von Nitroäthylen, Nitropropen und Nitropenten an Cyclopentadien und die anschließende Hydrierung und Reduktion der Diels - Alder - Produkte führt zu sterisch einheitlichen, vielfach substituierten Norbornylamin-Derivaten. Die präparative Bedeutung für die Darstellung von ungesättigten und gesättigten alicyclischen Nitroverbindungen und den entsprechenden Aminen liegt bei der Variationsfähigkeit der Komponenten auf der Hand. Auch die Abwandlungsfähigkeit der Nitroverbindungen zu Oximen und Hydroxylamin-Derivaten erschließt dem Aufbau von alicyclischen Kombinationen weitere Möglichkeiten. Zahlreiche weitere Cyclopentadien-¹⁵⁹⁻¹⁶²⁾, Hexachlorocyclopentadien-¹⁶³⁾ und Trimethylsilylcyclopentadien-¹⁶⁴⁾ Addukte sind untersucht worden. In allen Fällen werden Abkömmlinge des Bicyclo[2.2.1]-hepten-Gerüsts erhalten.

Andere Arbeiten befassen sich mit der Addition von Nitroolefinen an Butadien¹⁵²⁾ ¹⁶⁵⁻¹⁶⁸⁾, Dimethylbutadien⁶⁶⁾, Anthracen¹⁶⁹⁾ ¹⁷⁰⁾ ¹⁷⁹⁾, Piperiden¹⁷¹⁾ ¹⁷²⁾ und ungesättigte, höhere Fettsäuren¹⁷³⁾.

Die Umsetzung aliphatischer Diazoverbindungen mit Nitroolefinen ist ein wertvoller Syntheseweg, der mit hohen Ausbeuten einen bequemen Zugang zur substituierten Pyrazolin-Reihe bietet. W.E. Parham und J.L. Bleasdale¹⁷⁴⁾ setzen aliphatische und aromatische Nitroolefine mit Diazomethan und Diazoessigester um, während W.E. Parham und Mitarbeiter^{175) 176)} die Vorgänge beim Diphenyldiazomethan und Dimethyldiazomethan verfolgen. Mit Hilfe von radioaktiv markierten Substanzen wird gezeigt, daß Diphenyldiazomethan aliphatische und aromatische Nitroalkene zu Pyrazolinderivaten addiert, in denen die beiden Stickstoffatome an das β -C-Atom des jeweiligen Nitroolefins gebunden sind. Unsubstituiertes Diazomethan und Diazoessigester dagegen zeigen bei der Addition an konjugierte Nitrosysteme ein entgegengesetztes Verhalten. Man schließt daraus, daß sich disubstituierte Diazoverbindungen in "umgekehrter Art und Weise" an konjugierte Nitrosysteme anlagern.

Auch über thermische und photochemische Kondensationen mit α, β -ungesättigten Aldehyden liegen bereits ausführliche Untersuchungen vor¹⁸⁰⁾. Bei der Kondensation von 1-Cyclohexenylnitromethan mit aliphatischen Aldehyden werden Nitroalkohole erhalten. Einen andersartigen Verlauf nimmt die gleiche Reaktion mit aromatischen Aldehyden, die Derivate des Nitrostilbens liefert, die in Isoxazolin oxide und Isoxazole übergeführt werden können¹⁸⁵⁾.

Die neueren Arbeiten auf dem Gebiet der Nitroolefin - Chemie¹⁸¹⁻¹⁸⁴⁾ befassen sich mit der Anlagerung von Enaminen an Nitroolefine, die zur Synthese von Nitroketonen, Aminocyclobutanen und heterocyclischen Verbindungen herangezogen wird. Bei der Reaktion von Cyclohexanon-Enaminen mit ungesättigten elektrophilen Reagentien hängt die Bildung der Endprodukte entscheidend von der Struktur und den sterischen Verhältnissen der isomeren Nitroolefine ab. Aus 1-Nitropropen, das einen störenden Alkylrest am elektrophilen Zentrum besitzt, werden neue Enamine erhalten, während bei der Umsetzung mit 2-Nitropropen die NO_2 -Gruppe die Möglichkeit zur Ausbildung eines heterocyclischen Ringsystems besitzt.

1-N-Morpholinocyclohexen und 2-Nitropropen ergeben bei 0°C in Äther Oxazin-Derivate, mit überschüssigem Nitroolefin treten auch Diaddukte auf¹⁸⁴⁾.

Triphenylphosphin reagiert in Gegenwart von Säuren mit α, β -ungesättigten Nitroverbindungen unter Bildung von Phosphoniumsalzen¹⁸⁶⁾.

Mit Benzol und Toluol gehen konjugierte und dekonjugierte Nitroolefine in Gegenwart von Aluminiumchlorid die Friedel-Crafts-Reaktion ein¹⁸⁷⁾ 188) und die Umsetzung mit Indol führt zu substituierten Nitroalkylindolen, die in präparativer Hinsicht wertvolle Ausgangsstoffe zur Synthese von substituierten Tryptamin-Derivaten bedeuten¹⁸⁹⁻¹⁹¹⁾. Die Kondensation konjugierter Nitroolefine mit Anthranilsäure und die nachfolgende Wasserabspaltung liefert substituierte Tetrahydrochinoline¹⁹²⁾.

Nitrocyclopropane werden bei der Umsetzung von konjugierten Nitroolefinen mit Phosphoranen und mit Dimethylsulfoxonium-methylid in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd erhalten¹⁹³⁾.

Auch Acylhalogenide¹⁹⁴⁾ 195), konzentrierte Salpetersäure¹⁹⁶⁾ 197), Trinitromethan¹⁹⁸⁾ und 1.1-Dinitroäthan¹⁹⁹⁾ wurden mit Nitroolefinen zur Reaktion gebracht.

Polysulfidlösungen reagieren zu Säureamiden oder Thioamiden²⁰⁰⁾. V.V. Perekalin²⁰¹⁾ berichtet über mehrere Chelat-Komplexe der Nitroalkene, die Kupfer als Zentralatom enthalten.

In vielen Arbeiten ist bei den Umsetzungen und Reaktionen mit Nitroolefinen natürlich auch auf ihre große Neigung zur Polymerisation hingewiesen. Gezielte Polymerisationen sind durchgeführt worden⁶³⁾ 202) 203), die entstandenen makromolekularen Körper besitzen jedoch keine außergewöhnlichen Eigenschaften und haben deshalb auch keine Verwendung in der Technik gefunden.

Synthesemöglichkeiten, Eigenschaften und Strukturuntersuchungen der β -Amino-Derivate von Nitroolefinen sind von

J.P. Freeman und W.D. Emmons ²⁰⁴⁾ abgehandelt.

Th. Severin und Mitarbeiter ²⁰⁵⁻²⁰⁷⁾ haben die Umsetzungen von 1-Nitro-2-dimethylaminoäthylen mit Fluoren, Inden und Heterocyclen mit aktivierter Methylgruppe studiert. 1-Nitro-2-dimethylaminoäthylen ist ein geeignetes Reagens zur Einführung der Nitrovinylgruppe in C-H-acide Verbindungen. Die Nitrovinylierung mit Pyridinium-, Chinolinium- und Benzthiazoliumsalzen zu Nitromerocyaninen ist aufgezeigt.

Cyclische Nitro-Enamine ²⁰⁸⁾ müssen auf Grund des "push-pull"-Effektes der C=C-Substituenten durch zwei Resonanzstrukturen beschrieben werden. Ist einer der Reste am Amin-Stickstoff ein Wasserstoffatom, sind zudem Tautomerie-Gleichgewichte zwischen den Enamin-, Imin- und Imin-aci-Nitro-Formen zu berücksichtigen.

Über Nitrooxirane (Nitroepoxide), eine neue Verbindungsklasse, berichten H. Newman und R.B. Angier ²⁰⁹⁾. Die Synthese gelingt durch Einwirkung von H_2O_2 und verdünnter Natronlauge auf Nitroolefine in Methanol, wobei das die NO_2 -Gruppe tragende C-Atom substituiert sein muß. Das Verhalten der Nitrooxirane gegen nucleophile Reagentien geht dem elektro-negativ substituierten Epoxide parallel.

ω -Nitrocamphen geht bei der Behandlung mit $CrCl_2$ eine Ring-erweiterung zu 3-Hydroxy-4.4-dimethylbicyclo[3.2.1]octan-2-on ein. Das Acyloin wird in ausgezeichneter Ausbeute erhalten ²¹⁰⁾.

Auch über Photochromie-Effekte und das photochemische Verhalten ungesättigter Nitrosysteme liegen bereits Ergebnisse vor ^{211) 212) 232) 233)}.

Eine neue Reaktion α, β -ungesättigter Nitroolefine, die am β -C-Atom zwei Substituenten tragen, ist die elektrolytische Reduktion zu Anionen-Radikalen ²¹³⁻²¹⁵⁾. Die Radikale werden durch Elektrolyse in der Elektronenspinresonanz-Messzelle zwischen Platin-Blech-Kathode und Kupferdraht-Anode hergestellt.

Als Lösungsmittel dient Acetonitril bzw. Mischungen von Acetonitril und Wasser.

Der gleiche Autor beschreibt einen ungewöhnlichen Ringschluß durch sterisch erzwungene intramolekulare Cyclisierung α,β -ungesättigter Nitroverbindungen ^{216) 217)}.

Eine ausführliche Übersicht über die Anlagerung von Halogenen an Nitroolefine, die Stereochemie und die Darstellung von 1-Halogen- und 2-Halogennitroolefinen ist in der Dissertation von V. Jäger enthalten ²¹⁸⁾. Die Konfigurationen und die Konformationen der erhaltenen Halogennitroverbindungen werden spektroskopisch ermittelt und die Synthese und die Reaktionen der sich daraus ableitenden neuen Stoffklasse der Nitroacetylene aufgezeigt.

Die toxikologische Wirksamkeit aliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Nitroolefine ist untersucht worden ²¹⁹⁻²²²⁾. Tierversuche zeigen, daß besonders Haut, Augen und Atmungsorgane stark gefährdet sind. Pathologische Veränderungen werden in Lungen, Lebern, Nieren und Herzen von Ratten, Mäusen, Kaninchen, Hunden und Schweinen als Versuchstiere beobachtet. Die Wirksamkeit der Nitroolefine hängt wahrscheinlich von der Kettenlänge ab.

Ebenso ist die biologische Aktivität gegenüber Mikroorganismen getestet worden. Es zeigt sich, daß Nitroolefine chemotherapeutisch wirksam sind und pilztötende Eigenschaften besitzen ²²³⁻²²⁵⁾.

Umfangreiches Material liegt auch über die physikalischen Eigenschaften von Nitroolefinen vor. Brechungsindices, Dichten, Siedepunkte und Viskositäten sind tabelliert ^{226) 227)} und Dipolmomentsmessungen ²²⁸⁾ und polarographische Studien ²²⁹⁾²³⁰⁾ durchgeführt worden.

B. Spezieller Teil

I. Drei-Kohlenstoff-Tautomerie

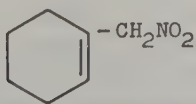
Eine Drei-Kohlenstoff-Tautomerie tritt in einem System auf, wenn eine bewegliche Doppelbindung vorhanden ist und sich auf Grund dieser Beweglichkeit ein Tautomeriegleichgewicht einzustellen vermag.



Die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie besteht also im Endeffekt in der Verschiebung einer C=C-Doppelbindung unter Wanderung eines Wasserstoffatoms. Das Tautomeriesystem der Nitroolefine wird vor allem durch die Nitrogruppe beherrscht. Ihre Fähigkeit als Elektronenacceptor ist in erster Linie für die Beweglichkeit des Systems verantwortlich, wenn auch die anderen Substituenten in Form von sterischen oder induktiven Effekten Einfluß haben können. Bei den ungesättigten Nitroverbindungen bedingt die starke elektronenziehende Wirkung der Nitrogruppe, daß auch mit relativ schwachen Katalysatoren noch eine ausreichende Beweglichkeit des Systems erreicht wird. Steht die C=C-Bindung in Konjugation zur Nitrogruppe, so bedeutet dies, daß bei einer Dekonjugierung der Betrag der Konjugationsenergie dem System zuzuführen ist. Deshalb liegt das Tautomerengleichgewicht auch immer weitgehend auf Seiten der konjugierten Verbindung ^{234) 235) 296)}, sofern der Konjugationsenergie keine anderen Energiebeträge, bedingt durch Hyperkonjugation oder sterische und induktive Effekte, entgegenwirken. Die Standardreaktionsenthalpie beträgt z.B. für den Übergang von 3-Nitropropen(1) zu trans-1-Nitropropen(1) 3.5 - 4.0 kcal/Mol ¹⁰²⁾. Die Gleichgewichtslage eines Dreikohlenstoffsystems ist lösungsmittel- und temperaturabhängig. Ist die Dekonjugierung eine endotherme Reaktion, dann steigt der Anteil des unkonjugierten, energiereicheren Tautomeren im Gleichgewichtszustand mit zunehmender Temperatur ²³⁵⁾.

Die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie ungesättigter Verbindungen ist schon früher an den verschiedensten Verbindungsklassen bei Olefinen ²³⁶⁾ 250-253), ungesättigten Carbonsäuren ²³⁷⁻²³⁹⁾ und Carbonsäureestern ²⁴⁰⁾ 241) 246), Sulfonen ²⁴²⁾, Allyl-äthern ²⁴³⁾ 244), quartären Ammoniumpropenen ²⁴⁵⁾, Carbonylverbindungen ¹⁰³⁾ 246) 247) und Nitrilen ²⁴⁸⁾ ausführlich untersucht worden. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden in den letzten Jahren erweitert und ausgebaut. In neuerer Zeit hat man Umlagerungen an geradkettigen ²⁵⁴⁾ und verzweigten Olefinen ²⁵⁵⁻²⁵⁷⁾, Allylsulfiden-, sulfoxiden- und sulfonen ²⁵⁸⁾, Fluoralkenen ²⁵⁹⁾, Allylaminen ²⁶³⁾ 264), ungesättigten Methoxyverbindungen ²⁶⁰⁾ 261), Nitrilen, Estern, Ketonen und Säuren ²³⁴⁾ 262) durchgeführt. N.N-Dialkylallylamine gehen bei der Behandlung mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulf-oxid in N.N-Dialkylpropenylamine über ²⁴⁹⁾. Die Doppelbindungsverschiebung verläuft mit hoher cis-Stereoselektivität. Eine Literaturzusammenfassung bis 1965 bietet D.J. Cram ²⁶⁵⁾.

Auch über die Allylumlagerung von Nitroolefinen liegen bereits mehrere Beiträge vor. Allerdings stellen sowohl die verwendeten Isomerisierungskatalysatoren, als auch die Methode zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung des Tautomerengemisches noch keine idealen Lösungen dar. Die ersten von H.B. Fraser und G.A.R. Kon ²⁷⁾ durchgeführten Tautomerisierungsversuche an β,γ -ungesättigten Nitrocycloalkenen I und II schlugen nach Angaben der Autoren fehl, so daß den dekonjugierten Verbindungen die größere Stabilität zugeordnet wurde.

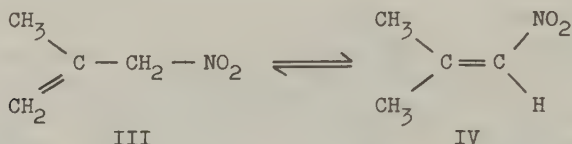


I



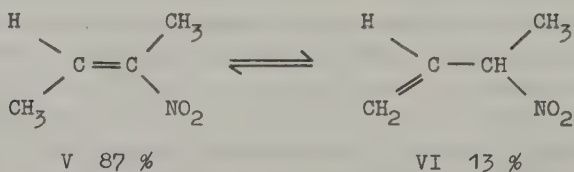
II

H. Shechter und J.W. Shephard ⁴⁹⁾ informieren über das Tautomerengleichgewicht von 1-Nitro-2-methylpropen(2) III und 1-Nitro-2-methylpropen (1) IV und haben am Beispiel dieser ungesättigten Nitrosysteme mit Alkalihydroxid in alkoholischer Lösung die von Fraser und Kon aufgestellte Behauptung widerlegt.



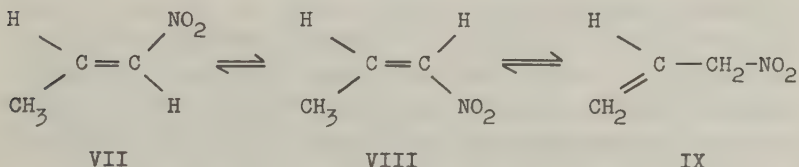
Im Endgleichgewicht sind nur 18 % der dekonjugierten Verbindung vorhanden, der Anteil des konjugierten Isomeren überwiegt. Die gaschromatographischen Bestimmungen von G. Hesse, R. Hatz und H. König ²³⁵⁾ bestätigen diese optisch erhaltenen Daten.

F.G. Bordwell und E.W. Garbisch ⁹⁴⁾ beschreiben die Isomerisierung von 1-Nitro-1-methylpropen(1) V zu 1-Nitro-1-methylpropen(2) VI mit Triäthylamin in Äther oder Chloroform und entnehmen aus den IR-Spektren einen Gleichgewichtsanteil der dekonjugierten Form von 13 %.



Analoge Untersuchungen von P. Schagerl ²⁹⁶⁾, der die Gleichgewichtseinstellungen der isomeren Nitrobutene V und VI gaschromatographisch verfolgte, bestätigen diese Ergebnisse jedoch nicht.

Y.V. Baskov und Mitarbeiter ²⁶⁶⁾ ermitteln 1964 die Gleichgewichtswerte der isomeren Nitropropene VII, VIII und IX mit Natriummethylat.



Die Zusammensetzung der Mischung wird NMR-spektroskopisch durch Integration des destillierbaren Anteils erhalten. Auch diese Literaturangabe dürfte durch die von G. Hesse und V. Jäger ¹⁰²⁾ mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse gewonnenen Gleichgewichtslagen hinfällig geworden sein.

Kürzlich hat ein französischer Arbeitskreis Versuche zur thermischen und photochemischen Umlagerung von α,β - und β,γ -ungesättigten Nitroolefinen veröffentlicht ^{267) 268)}. Die erhaltenen Gemische können aber nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, da die Produktverteilung von den jeweils reinen Isomeren ausgehend, nicht übereinstimmt.

Die zitierten Veröffentlichungen ergeben ein einheitliches Bild. In allen Fällen überwiegt bei basenkatalysierten Gleichgewichtseinstellungen mit aliphatischen Nitroolefinen das konjugierte Isomere. Alkylsubstitution an der Doppelbindung erhöht den Gleichgewichtsanteil der dekonjugierten Formen ²³⁵⁾. Bei cyclischen Nitroalkenen dagegen ist nicht mehr allein die Größe der Konjugationsenergie für die Gleichgewichtslage entscheidend, sondern es müssen auch Konformationsprobleme und damit besonders die unterschiedlichen Stabilitäten von exo- und endo-Cyclohexan- und Cyclopentanderivaten berücksichtigt werden.

II. Gaschromatographischer Teil

1. Die Analyse von Tautomerengemischen und das Katalysatorproblem bei Isomerisierungs- und Umlagerungsvorgängen

Nur die Gaschromatographie besitzt unter den zur Zeit bekannten Analysenverfahren eine ausreichende Empfindlichkeit zur einfachen und genauen quantitativen Analyse der verschiedenen Komponenten eines Nitroolefingemisches, die für die Bestimmung von Tautomeriegleichgewichten oder der Untersuchung der Kinetik einer Umlagerung von Nitroolefinen eine entscheidende Rolle spielt. Alle bisherigen Aussagen über die Zusammensetzung solcher tautomerer Gemische geschahen mit Hilfe von Brechungsindizes, IR- NMR- und UV-Spektren. Es konnten meist nur Endgleichgewichtswerte ermittelt und keine Aussagen über den kinetischen Ablauf solcher Isomerisierungsvorgänge getroffen werden. Erst durch Kombination der Gaschromatographie, die sowohl eine qualitative Trennung, als auch die quantitative Auswertung eines Analysengemisches löst, mit geeigneten Katalysatoren hat man eine sinnvolle Methode zur Untersuchung von Tautomeriegleichgewichten gefunden und Einblicke in die Kinetik bei der Isomerisierung mit Nitroolefinen gewinnen können ²³⁵⁾. Tertiäre Amine als Umwandlungskatalysatoren gewährleisteten eine rasche Gleichgewichtseinstellung, möglichst geringe Polymerisationserscheinungen und lösen weiterhin keine nennenswert störenden Nebenreaktionen aus. Der Katalysator wird durch speziell präparierte Säulen im Gaschromatographen sofort gebunden und aus dem Nitroolefingemisch entfernt, so daß zu jedem beliebigen Zeitpunkt eine genaue quantitative Bestimmung der Komponenten erfolgen kann.

Die Methode der gaschromatographischen Analyse ist allerdings auf flüchtige Verbindungen beschränkt. Einfache tertiäre Amine sind leichtflüchtig und mit Nitroolefinen in jedem Verhältnis mischbar. Sie gestatten einen Reaktionsablauf in homogener Phase und haben sich deshalb sehr gut zur Bestimmung von Gleichgewichtswerten und zur Messung der Kinetik von Tautomerenumlagerungen bewährt.

Die gaschromatographische Analyse der Tautomeren bringt aber auch Schwierigkeiten mit sich. Säulenmaterial und Säulenfüllung können nämlich gegenüber des Tautomeren katalytische Aktivität zeigen. Dieser unerwünschte Effekt hat eine Isomerisierung auf der Säule zur Folge und kann das Analyseergebnis erheblich verfälschen. In jedem Fall ist daher vor der Verwendung der Säule ihr diesbezügliches Verhalten zu prüfen. Katalytische Aktivität äußert sich in einer Plateaubildung bei der Analyse von Reinsubstanzen.

Zur qualitativen und quantitativen Analyse der Nitroolefine werden Glassäulen mit Kieselgur als Trägermaterial verwendet. Das Trägermaterial wird zusätzlich mit Phosphorsäure behandelt, bevor es mit Trikresylphosphat, einer mittelpolaren stationären Trennphase, belegt wird. Die Vorbelegung mit Phosphorsäure garantiert eine sofortige Abtrennung des Isomerisierungskatalysators aus dem Nitroolefingemisch. Eine Beeinträchtigung des Analyseergebnisses ist durch den sauren Anteil auf der Säule nicht zu befürchten, da eingehende Versuche gezeigt haben, daß Säuren keinerlei Tautomerisierung von Nitroolefinen bewirken.

Zur Herstellung der stationären Phase wird das käufliche Kieselgur auf einem Sieb mit Wasser gewaschen, bis das zunächst milchige Waschwasser klar abläuft ²⁶⁹). Man gibt das Kieselgur in einen 500 ml Rundkolben und versetzt mit soviel destilliertem Wasser, daß eine 1 cm hohe Schicht darüber steht. Nach Zugabe der berechneten Menge Phosphorsäure wird das Wasser im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt und das Säulenmaterial mehrere Stunden auf einem siedenden Wasserbad getrocknet. Das in dieser Weise vorbehandelte Trägermaterial wird nun zum Belegen mit reinem Chloroform überschichtet. Nach dem Evakuieren zur Entfernung der Luft läßt man aus einem Tropftrichter eine Mischung aus Trikresylphosphat und reinem Chloroform zu dem Kolbeninhalt einströmen. Am Rotationsverdampfer zieht man im Vakuum unter geringem Erwärmen das Lösungsmittel ab, heizt dann auf 80°C auf und trocknet das imprägnierte Material noch zwei Stunden unter Luftausschluß.

Vor ihrer Verwendung wird die gefüllte Säule über Nacht mit nachgereinigtem Stickstoff im Trockenschrank bei 150°C ausgespült.

Gearbeitet wurde mit dem Gaschromatograph F 116 der Firma Perkin - Elmer mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle.

Bedingungen

Säule:	2 m Glasrohr mit 5 % Phosphorsäure und 15 % Trikresylphosphat auf Kieselgur (Merck, Teilchengröße 0.1 - 0.2 mm)
Temperatur:	125° - 150°C
Strömung:	100 ml pro Minute
Trägergas:	Helium
Einlaßdruck:	1 atm
Detektorspannung:	6 Volt
Empfindlichkeit:	1
Probemenge:	0.5 - 10 µl

Die gaschromatographischen Untersuchungen der Nitrocycloalkene wurden an einem Gerät der Firma Beckmann Gaschromatograph GC - M mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor vorgenommen.

Säule:	2 m Aluminiumrohrsäulen mit 15 % Siliconöl SE 30 auf Kieselgur
Temperatur:	150°C
Trägergas:	Helium
Strömung:	40 ml/Min.
Detektortemperatur:	250°C
Empfindlichkeit:	10
Probemenge:	0.2 - 0.6 µl

2. Quantitative Analyse

Gewöhnlich entsprechen bei nahezu gleich gebauten Verbindungen mit gleichem Molekulargewicht und nur gering unterschiedlichen Siedepunkten gleiche Bandenflächen gleichen Gewichtsanteilen. Bei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren trifft dies auch annähernd zu, wenn man Helium als Trägergas verwendet. Die Richtigkeit der Annahme soll jedoch durch eine äußere Eichung der Bandenflächen für verschiedene Isomerengemische bewiesen werden. Zur Eichung werden durch Zusammenwiegen Tautomeren-gemische von bekanntem Konzentrationsverhältnis hergestellt. Aus den Chromatogrammen dieser Gemische berechnet man die Flächenverhältnisse aus den Flächen der Einzelbanden. Die Flächen werden aus der Höhe h und der Breite in halber Höhe $b/2$ nach $F = h \cdot b/2$ mit der Methode von E. Cremer²⁷⁰⁻²⁷²⁾ bestimmt. Trägt man die Flächenverhältnisse gegen die Konzentrationsverhältnisse auf, so erhält man die Eichkurven der Abbildungen 1 und 2.

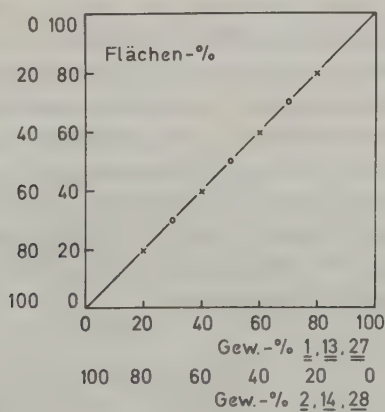


Abb. 1 Eichkurve für verschieden substituierte aliphatische Nitroolefine

2-Nitro-3-methylbuten(2)	<u>1</u>	- 3-Nitro-2-methylbuten(1)	<u>2</u>
trans-1-Nitro-4-methylpenten(1)	<u>13</u>	- 2-Nitro-4-methylpenten(1)	<u>14</u>
2-Nitro-5-methylhexen(2)	<u>27</u>	- 3-Nitro-5-methylhexen(2)	<u>28</u>

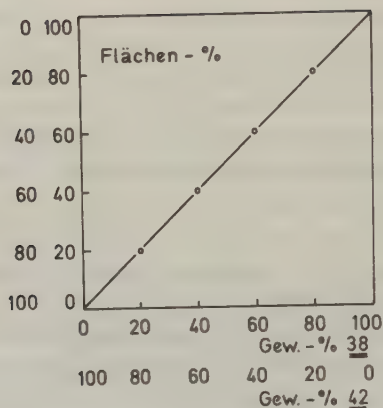


Abb. 2 Eichkurve der cyclischen Nitroolefine 1-Nitromethyl-
cyclohexen(1) 38 und Cyclohexylidennitromethan 42

Die Eichkurven zeigen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode keine Abweichung von der Linearität, d.h. gleiche Konzentrationen an konjugierter, dekonjugierter oder umgelagerter Verbindung ergeben eine gleich große Bandenfläche. Das Konzentrationsverhältnis der jeweiligen Isomeren kann also direkt aus den Gaschromatogrammen entnommen werden, sofern die gaschromatographische Analyse unter denselben Bedingungen wie die Eichung erfolgt. Unter Reinheit ist das Flächenverhältnis der Substanzbande zur Summe aller Banden des Chromatogramms zu verstehen.

3. Präparative Gaschromatographie

Bei der Darstellung von Nitroolefinen, bei denen eine Drei-Kohlenstoff-Tautomerie vorliegt oder 1.2- bzw. 1.3-Umlagerungsreaktionen beobachtet werden, entsteht in vielen Fällen ein Gemisch der Tautomeren, da die zur Synthese verwendeten Nitroalkohole und Nitroalkylacetate oft mehrere Möglichkeiten der Wasser- bzw. Essigsäureabspaltung besitzen. Nur unter ganz speziellen Bedingungen und unter Ausschluß aller katalytisch wirkenden Substanzen gelingt es manchmal, ein relativ reines Isomeres zu erhalten. Die Reindarstellung eines der Tautomeren läuft damit auf die Trennung des Tautomerengemisches hinaus. Das Trennverfahren durch fraktionierte Destillation liefert bei den Nitroolefinen Substanzen mit geringem Reinheitsgrad, so daß zur Gewinnung von analysenreinen Verbindungen ausschließlich der Weg über die präparative Gaschromatographie beschritten wurde.

Geräte:

1) Aerograph, autoprep 705 mit Flammenionisationsdetektor

Säule: 2.5 m lange Kupferspirale mit Kieselgur (Merck, Teilchengröße 0.3 - 0.6 mm), 5 % Phosphorsäure und 15 % Trikresylphosphat

Temperaturen:	Säule	120°C
	Collector	150°C
	Detektor	200°C
	Injektor	170°C

Trägergas: Stickstoff

Einlaßdruck: 2.5 atm

Empfindlichkeit: 256

Range: 10

Probemenge: 250 - 300 µl

Die Kühlfallen wurden mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung gekühlt.

2) Hupe - Busch APG 402 mit Flammenionisationsdetektor
Säule: 4 m langes Aluminiumrohr mit Kieselgur und 15 % Tri-
kresylphosphat, vorbelegt mit 5 % Phosphorsäure

Säulentemperatur: Zwischen 120° und 150°C

Trärgas: Stickstoff

Einlaßdruck: 1.2 - 2.0 atm

Empfindlichkeit: 8 - 64

Einlaß: 210°C

Auslaß: 230°C

Probemenge: $100\ \mu\text{l}$ - 1 ml

Die Kühlfallen werden in einem mit Aceton gefüllten Dewar-
gefäß durch einen Colora Tauchkühler TK 64 bei -35°C ge-
halten.

III. Struktur der Nitroolefine

1) Eigenschaften

Die konjugierten 1-Nitroolefine sind schwach gelblich bis gelb gefärbte Flüssigkeiten, die 2-Nitroolefine weisen grün-gelbe Färbungen auf. Konjugierte Nitroolefine besitzen einen stechenden Geruch und üben eine ganz besonders heftige Reizwirkung auf die Augen aus. Diese Eigenschaft ist bei den Nitropenten- und hexenen noch deutlich ausgeprägt, bei Hepten-Derivaten und cyclischen Nitroalkenen aber fast verschwunden.

Die dekonjugierten Verbindungen sind in reinem Zustand farblos, manchmal jedoch schon nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur schwach gelblich gefärbt. Ebenso wie die konjugierten Tautomeren üben auch β , γ -ungesättigte Nitroverbindungen eine außerordentliche Reizwirkung auf die Schleimhäute aus.

Die meisten ungesättigten Nitroverbindungen sind auch bei tiefen Temperaturen noch flüssig, nur die Substanzen 14, 18, 19, 20, 38, 39 und 45 liegen bei -33°C kristallisiert vor.

Nitroolefine mit geringer Kohlenstoffzahl sind bei Raumtemperatur nicht lange unverändert haltbar. Polymerisationen, Umlagerungen und Zersetzungen treten ein, die schon durch Spuren von Verunreinigungen beschleunigt werden. Besonders Nitroäthylen polymerisiert in nicht ganz reinem Zustand explosionsartig, in reinem Zustand aber ebenso langsam wie die höheren Nitroalkene. Die Polymerisation wird durch Alkalien beschleunigt. Wie ein Vergleich von Nitrobutenen mit Nitroheptenen lehrt, nimmt mit zunehmender Kohlenstoffkette der Nitroolefine ihre Neigung, sich zu polymerisieren, sehr schnell ab.

Auffallend ist die größere Stabilität von 1-Nitroolefinen gegenüber 2-Nitroolefinen, die sich besonders leicht zersetzen und polymerisieren. Die Nitroolefine werden deshalb

am günstigsten bei -33°C in der Tiefkühltruhe unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen sind besonders die höheren Isomeren auch monatelang unverändert haltbar. Vor allem Feuchtigkeit muß ausgeschlossen werden, da die Nitroolefine Wasser unter Bildung von Nitroalkoholen addieren.

Die Siedepunkte der konjugierten Nitroolefine liegen höher als die der dekonjugierten Verbindungen. 2-Nitroolefine siedeten niedriger als die entsprechenden 1-Nitroolefine. Ein analoges Bild zeigen auch die relativen gaschromatographischen Retentionszeiten, die ja entscheidend von den Siedepunkten und Polaritäten der Nitroolefine abhängen.

2) UV - Spektren

Die Ultraviolett-Spektren der Nitroolefine wurden in n-Heptan mit einem Leitz - Unicam - Gerät SP 800 aufgenommen. In der UV-Spektroskopie von Lösungen ist die Begrenzung nach höheren Wellenzahlen durch die Durchlässigkeitsgrenze des Lösungsmittels bestimmt. Das Lösungsmittel ist vor seiner Verwendung ohne Kompensation im Vergleichsstrahlengang auf seine spektrale Durchlässigkeit geprüft worden. Der aliphatische Kohlenwasserstoff n-Heptan ist als dipolmomentslose Flüssigkeit als Lösungsmittel sehr gut geeignet, weil sie den Zustand der gelösten Substanzen nur wenig beeinflusst. Der Maximalwert für den Extinktionskoeffizienten bei UV-Messungen beträgt ungefähr $\epsilon_{\max} = 5 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ 273}^\circ$.

Kleinere Werte von ϵ sind dadurch bedingt, daß nicht jedes Photon absorbiert wird und nur ein Teil des Moleküls im Stande ist, die Photonen zu absorbieren. Dieser Molekülteil, auch chromophores Zentrum genannt, wird bei den konjugierten Nitroolefinen durch die $\text{>C}=\underset{|}{\text{C}}-\text{NO}_2$ - Gruppe verkörpert. Die UV-Spektroskopie liefert zwei wichtige Größen. Die Lage der Hauptbande kann direkt aus der Absorptionskurve der betreffenden Substanz entnommen werden, während der molare Extinktionskoeffizient nach der Formel

$$\epsilon = \frac{E}{c \cdot d}$$

berechnet wird.

ϵ Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

E Extinktion

c Konzentration in $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$

d Schichtdicke in cm

Der molare Extinktionskoeffizient ist also die eigentliche, durch die Konstitution der Moleküle bedingte Größe für die bei der Absorption übertragene Energie.

Auf Grund der UV-Spektroskopie ist eine einfache und eindeutige Unterscheidung zwischen konjugierten und dekonjugierten Nitroolefinen möglich. Das Maximum der Hauptabsorptionsbande liegt bei den von uns untersuchten α, β -ungesättigten Nitroolefinen im Bereich $\lambda_{\max} = 220 - 263 \text{ nm}$, während die Werte für $\lambda_{\max}$ bei β, γ -ungesättigten Verbindungen zu tieferen Wellenlängen (höheren Wellenzahlen) $\lambda_{\max} = 200 - 215 \text{ nm}$ verschoben sind.

In der Literatur liegen bereits einige Arbeiten über UV-Spektren von Nitroolefinen vor ^{274) 275)}. H. Hopf und M. Capaul berichten über das unsubstituierte Nitroäthylen ⁶⁴⁾, während der Einfluß verschiedener Substituenten von E.A. Braude und Mitarbeitern ²⁷⁶⁾ und in neuerer Zeit von G. Hesse und Mitarbeitern ^{235) 277)}, M. Montagne und P. Arnaud ²⁷⁸⁾ und einem französischen Arbeitskreis ²⁷⁹⁾ untersucht worden ist.

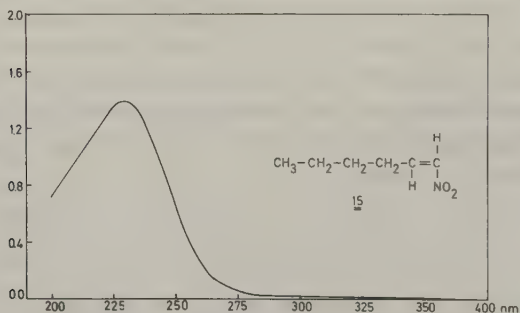


Abb. 3 UV-Spektrum von trans-1-Nitrohexen(1) 15

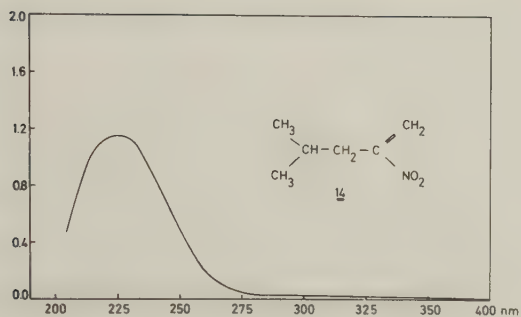


Abb. 4 UV-Spektrum von 2-Nitro-4-methylpenten(1) 14

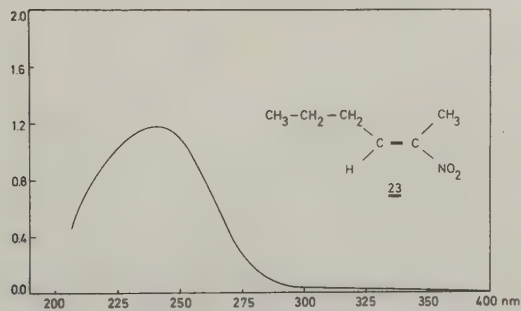


Abb. 5 UV-Spektrum von cis-2-Nitrohexen(2) 23

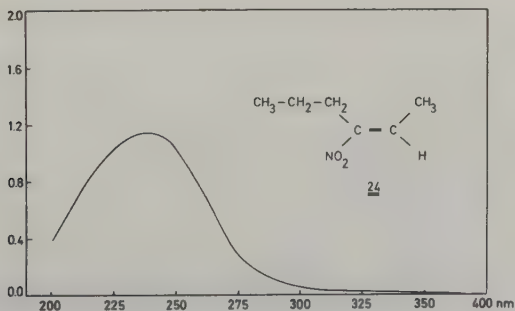


Abb. 6 UV-Spektrum von 3-Nitrohexen(2) 24

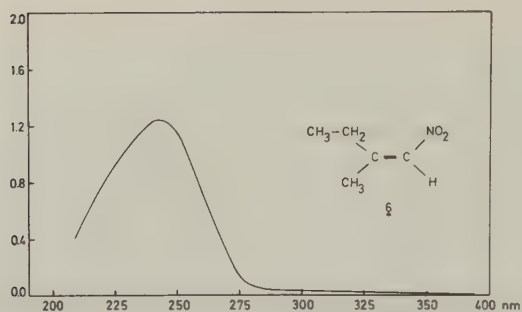


Abb. 7 UV-Spektrum von α-1-Nitro-2-methylbuten(1) 6

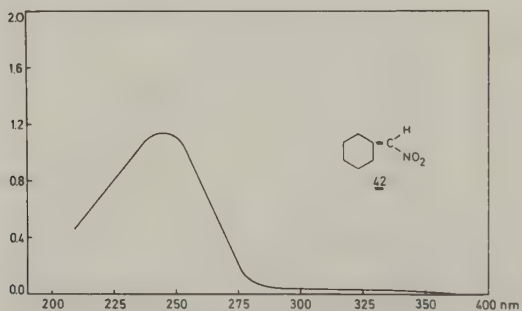


Abb. 8 UV-Spektrum von Cyclohexylidennitromethan 42

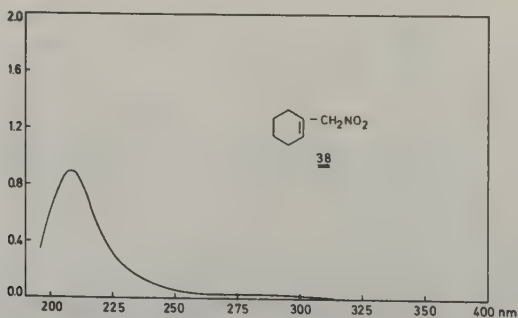


Abb. 9 UV-Spektrum von 1-Nitromethylcyclohexen(1) 38

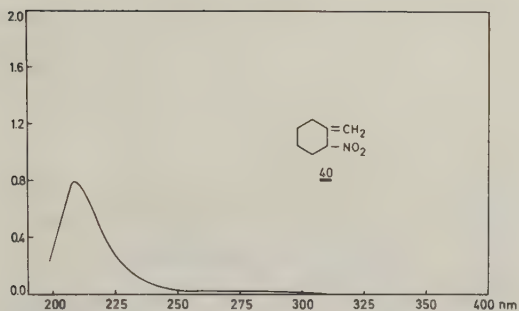


Abb. 10 UV-Spektrum von 1-Nitro-2-methylencyclohexan 40

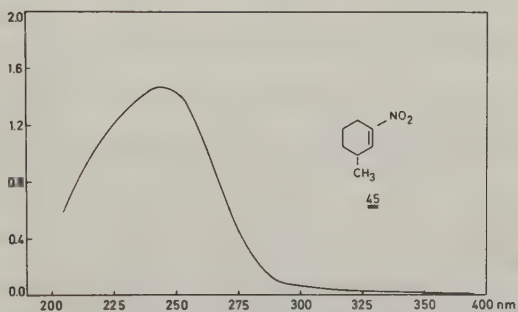


Abb. 11 UV-Spektrum von 1-Nitro-3-methylcyclohexen(1) 45

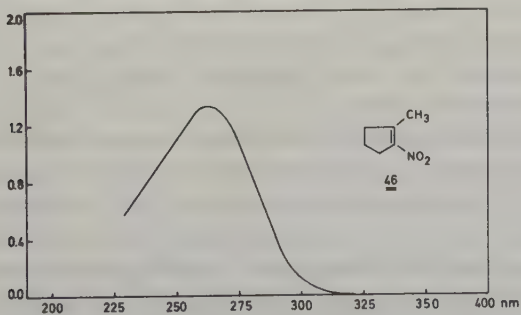


Abb. 12 UV-Spektrum von 1-Nitro-2-methylcyclopenten(1) 46

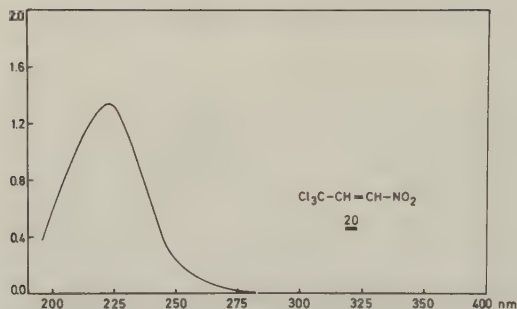


Abb. 13 UV-Spektrum von trans-1-Nitro-3,3,3-trichlorpropen(1) 20

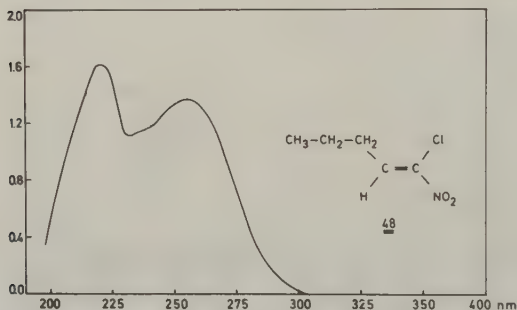
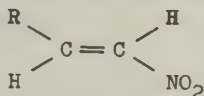


Abb. 14 UV-Spektrum von 1-Nitro-1-chloropenten(1) 48

Im UV-Spektrum steht die Absorptionskurve ganz im Zeichen der konjugierten und dekonjugierten Doppelbindung. Alkylsubstituierte konjugierte Nitroolefine zeichnen sich durch eine starke Absorptionsbande zwischen 220 und 263 nm aus. Lage und Extinktion dieser Hauptabsorptionsbande, die einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang entspricht und für den chromophoren Molekülteil $-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2$ charakteristisch ist, werden von der Stellung und der Anzahl der Substituenten stark beeinflusst. Der Eintritt von Alkylsubstituenten in das Nitroäthylensystem verschiebt die Lage der Hauptabsorptionsbande in Richtung höherer Wellenlängen.

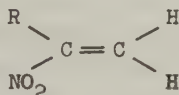
- a) β -alkylsubstituierte 1-Nitroolefine mit trans-ständigen Wasserstoffatomen



λ_{max} - Werte zwischen 227.5 - 231 nm

ϵ - Werte zwischen 5000 - 7300

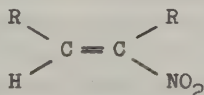
- b) 2-Nitroolefine



λ_{max} - Werte zwischen 223 - 225 nm

ϵ - Werte zwischen 4100 - 5400

- c) α, β -dialkylsubstituierte Nitroolefine mit β -cis-ständigem Proton

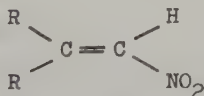


λ_{max} - Werte zwischen 237 - 242.5 nm

ϵ - Werte zwischen 4300 - 6300

Analoge Absorptionsbanden und Extinktionswerte werden auch bei α, β -dialkylsubstituierten Nitroolefinen mit β -trans-ständigem Wasserstoffatom beobachtet.

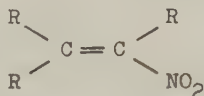
- d) β -dialkylsubstituierte Nitroolefine mit geminalem Wasserstoffatom



λ_{max} - Werte zwischen 242 - 243 nm

ϵ - Werte zwischen 4800 - 6200

- e) Trialkylsubstituierte Nitroäthylenderivate absorbieren im Bereich um 250 nm und zeigen Extinktionswerte in der Größenordnung von 4000.



- f) Auch konjugierte cyclische Nitroolefine lassen sich in die aufgestellten Regeln einordnen und zeigen lagekonstante Banden im Bereich von 243 - 246 nm. Nur die Verbindungen 44 und 46 zeichnen sich durch eine Verschiebung der Absorptionsmaxima auf 257 - 263 nm aus. Auffallend sind ferner die besonders hohen ϵ -Werte von Cyclohexyliden- und Cyclopentylidennitromethan.

Bei den farblosen β, γ -ungesättigten aliphatischen und cyclischen Isomeren tritt der $\pi \longrightarrow \pi^*$ -Übergang der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung bei wesentlich kleineren Wellenlängen im Bereich von ca. 210 nm auf. Besonders charakteristisch ist bei den dekonjugierten Nitroolefinen der starke Rückgang der Extinktion. Aliphatische dekonjugierte Nitroolefine haben Extinktionswerte von 2500 bis 3000 und liegen damit um 200 - 1500 unter denen der cyclischen dekonjugierten Nitroalkene (3200 - 4000). Eine Ausnahme stellt lediglich Verbindung 47 dar, bei der für dekonjugierte Verbindungen erstaunlich hohe Absorptions- und Extinktionswerte gemessen werden.

Die Lagen der Absorptionsmaxima und die Extinktionen der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

UV-Spektren der Nitroolefine

Verbindung	λ_{max} in nm	ϵ
<u>1</u>	252.5	3680
<u>2</u>	210.0	2850
<u>3</u>	203.0	2520
<u>4</u>	212.5	2800
<u>5</u>	208.5	3120
<u>6</u>	242.5	4960
<u>7</u>	242.5	4880
<u>8</u>	208.0	3360
<u>9</u>	227.5	5000
<u>10</u>	223.5	5380
<u>11</u>	230.0	7350
<u>12</u>	224.0	4320
<u>13</u>	231.0	7120
<u>14</u>	225.5	4600
<u>15</u>	230.0	5560
<u>16</u>	224.0	4080
<u>17</u>	231.0	4830
<u>18</u>	225.5	4240
<u>19</u>	229.0	5640
<u>20</u>	223.5	10700
<u>21</u>	240.5	6320
<u>22</u>	237.0	3680
<u>23</u>	242.5	4720
<u>24</u>	238.0	4560
<u>25</u>	241.5	5360

Verbindung	λ_{max} in nm	ϵ
<u>26</u>	239.5	4560
<u>27</u>	242.5	5610
<u>28</u>	240.0	4320
<u>29</u>	238.0	6080
<u>30</u>	239.0	5280
<u>31</u>	241.0	5330
<u>32</u>	242.5	4880
<u>33</u>	243.0	6240
<u>34</u>	209.0	2960
<u>37</u>	243.0	5640
<u>38</u>	209.0	3600
<u>39</u>	209.0	4400
<u>40</u>	208.5	3200
<u>41</u>	208.5	3480
<u>42</u>	245.0	9125
<u>43</u>	246.5	10150
<u>44</u>	257.0	5600
<u>45</u>	244.5	5925
<u>46</u>	263.0	5320
<u>47</u>	218.0	5600
<u>48</u>	221.5 und 256.0	6480 und 5480

3) IR-Spektren

Die asymmetrischen Nitrovalenzschwingungen der konjugierten Nitroalkene liegen zwischen 1505 cm^{-1} und 1535 cm^{-1} , die symmetrischen Nitrovalenzschwingungen weisen Werte zwischen 1328 cm^{-1} und 1358 cm^{-1} auf. Die genaue Lage dieser Banden wird durch die Natur der Substituenten bestimmt. Es ist bemerkenswert, daß die symm. Nitrovalenzschwingung bei konjugierten Nitroolefinen beinahe genau so stark wie die anti-symmetrische Schwingung auftritt, während sie in den Nitroalkanen wesentlich schwächer zu beobachten ist ²⁸¹⁾. Bei Konjugation liegen die asymmetrischen NO_2 -Valenzschwingungen tiefer als bei dekonjugierten Verbindungen (ca. $1550 - 1560\text{ cm}^{-1}$), das gleiche trifft für die symm. NO_2 -Valenzschwingungen dekonjugierter Nitroolefine zu ($1370 - 1390\text{ cm}^{-1}$).

Im Großen und Ganzen übt die Nitrogruppe einen überraschend geringen Einfluß auf die Lage der charakteristischen olefinischen C-H-Valenz- und C=C-Valenzschwingung aus.

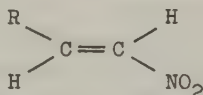
Die C-H-Valenzschwingungen ($3000 - 3140\text{ cm}^{-1}$) der untersuchten Nitroolefine liegen im allgemeinen etwas höher als in alkylsubstituierten Olefinen ²⁸³⁾. Ebenso ist die Lage der C=C-Absorption im Vergleich mit alkylsubstituierten Olefinen ($1630 - 1690\text{ cm}^{-1}$) kaum verändert ²⁸³⁾. Die C=C-Absorptionswerte für Nitroalkene liegen zwischen 1640 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} , die Nitrogruppe bewirkt also lediglich eine Differenz von wenigen cm^{-1} .

Die Intensitäten der C=C-Absorption sind durch die Konjugation mit der Nitrogruppe im Vergleich mit den dekonjugierten Verbindungen im allgemeinen verstärkt. Nur die 2-Nitroolefine weichen davon ab und weisen in diesem Gebiet nur äußerst schwache Absorptionsbanden auf. Das gleiche gilt für die C-H-Valenzabsorption, die bei Nitroolefinen dieser Art kaum noch wahrnehmbar ist. Eine generell unterschiedliche Lage der C=C-Absorption für konjugierte und dekonjugierte Verbindungen kann nicht beobachtet werden. Überraschenderweise treten aber bei dekonjugierten Nitroolefinen im Bereich der C=C-Valenzschwingung oft mehrere mittelstarke Banden auf.

Für die niederfrequenten Deformationsschwingungen der NO_2 -Gruppe zwischen $680 - 740 \text{ cm}^{-1}$ ergeben sich keine allgemeinen Regeln, da sie wie die nach R.N. Haszeldine ²⁹⁵⁾ zwischen 830 und 920 cm^{-1} liegenden C-N-Valenzschwingungsbanden von den in den gleichen Bereichen auftretenden Banden der γ -CH-Schwingungen überlagert werden. Die Deformationsschwingungen der NO_2 -Gruppe sind deshalb in den meisten Fällen nicht eindeutig festzulegen.

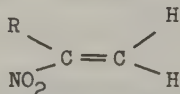
Charakteristisch für den jeweiligen Substitutionstyp sind vor allem die C-H-wagging-Schwingungen im Bereich von $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$.

- a) β -alkylsubstituierte 1-Nitroolefine mit trans-ständigen Wasserstoffatomen



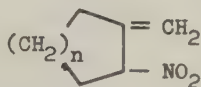
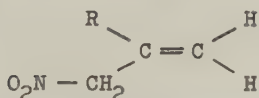
Der trans-Zuordnung liegen die ausgeprägten olefinischen C-H-out-of-plane-Deformationsschwingungen zwischen 960 cm^{-1} und 970 cm^{-1} zu Grunde, die äußerst charakteristisch für trans-disubstituierte Äthylenderivate sind.

- b) 2-Nitroolefine



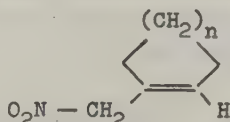
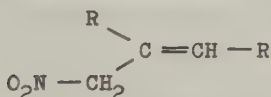
Olefinische C-H-out-of-plane-Deformation zwischen 940 cm^{-1} und 945 cm^{-1} . Der Vergleich mit analog substituierten Kohlenwasserstoffen zeigt Abweichungen, konjugierte 2-Nitroolefine absorbieren bei $50 - 60 \text{ cm}^{-1}$ höheren Frequenzen.

- c) Ebenso ist die C-H-wagging-Absorption bei den von uns untersuchten nichtkonjugierten aliphatischen und cyclischen Nitroolefinen mit einer Methylengruppierung



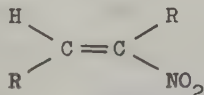
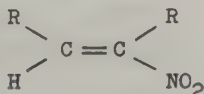
gegenüber Alkenen zu höheren Frequenzen (ca. $920 - 925 \text{ cm}^{-1}$) verschoben. Die gemessenen Werte liegen jedoch im Vergleich mit konjugierten Nitroolefinen (siehe b)) um ca. 20 cm^{-1} tiefer.

Nichtkonjugierte 2-Nitromethylalkene(2) dagegen absorbieren ganz normal im Bereich von trialkyl-



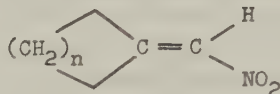
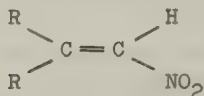
substituierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen ($800 - 840 \text{ cm}^{-1}$). Keine endgültige Klarheit besteht über die Lage dieser Frequenzen bei cyclischen Systemen, da in den entsprechenden Bereichen mehrere Banden äußerst geringer Intensitäten auftreten.

- d) α, β -dialkylsubstituierte Nitroolefine mit β -cis- oder β -trans-ständigem Proton



Olefinische C.H-out-of-plane-Deformation zwischen 800 cm^{-1} und 880 cm^{-1} . In diesem Bereich treten in praktisch allen Fällen mehrere Banden wechselnder Intensität auf, von denen wir eine der C-H-wagging-Absorption zuordnen.

e) β -dialkylsubstituierte Nitroolefine mit geminalem Wasserstoffatom



Olefinische C-H-out-of-plane-Deformation zwischen 830 cm⁻¹ und 840 cm⁻¹. Analog substituierte cyclische Systeme zeichnen sich durch geringe Bandenverschiebungen aus, die Frequenzen werden um wenige cm⁻¹ erniedrigt.

In Tabelle 2 haben wir die charakteristischsten Absorptionssignale (symmetrische und asymmetrische NO₂-Valenzschwingung, C=C-Valenzschwingung und die olefinischen C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen) der untersuchten Nitroolefine zusammengestellt.

Tabelle 2 IR - Daten. sh bedeutet Abkürzung für Schulter

Nr.	$\nu(\text{NO}_2) \text{ cm}^{-1}$		$\text{C} = \text{C} - \text{Bindung cm}^{-1}$		
	asymm.	symm.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C} = \text{C})$	$\delta(\text{CH})$
<u>1</u>	1525	1350	-	1667	-
<u>2</u>	1560	1390	3095	1662	922
<u>3</u>	1560	1380	3040	1678	800
<u>4</u> ^{a)}	1560	1388	3037	1680	843
<u>5</u> ^{b)}	1559	1380	3040	1660	972
				1675	
<u>6</u>	1525	1358	3105	1647	828
<u>7</u>	1520	1350	3108	1642	835
<u>8</u> ^{b)}	1560	1378	3100	1625	925
				1660	
				1690	

Nr.	$\nu(\text{NO}_2) \text{ cm}^{-1}$		$\text{C}=\text{C} - \text{Bindung cm}^{-1}$		
	asymm.	symm.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH})$
<u>9</u>	1530	1352	3120	1650	970
<u>10</u>	1530	1350	3140	1660	940
<u>11</u>	1535	1358	3110	1656	962
<u>12</u>	1535	1348	3135	1670	944
<u>13</u>	1526	1350	3108	1650	970
<u>14</u>	1528	1344	3130	1665	942
<u>15</u>	1528	1355	3110	1655	970
<u>16</u>	1528	1350	3136	1665	943
<u>17</u>	1530	1355	3112	1657	971
<u>18</u>	1531	1345	3130	1661	945
<u>19</u>	1535	1355	3122	1648	970
<u>20</u> ^{c)}	1545	1361	3065	1662	944
			3125		975
<u>21</u> ^{d)}	1523	1334	3010 (sh)	1678	835
					862
<u>22</u> ^{d)}	1522	1344	3018 (sh)	1668	808
					871
<u>23</u> ^{d)}	1524	1334	3008 (sh)	1675	840
					860
<u>24</u> ^{d)}	1525	1342	3020 (sh)	1678	842
					860
<u>25</u> ^{d)}	1528	1338	3010 (sh)	1680	849
					868
<u>26</u> ^{d)}	1528	1341	3005 (sh)	1679	847
					878
<u>27</u> ^{d)}	1524	1338	3015 (sh)	1679	845
<u>28</u> ^{d)}	1527	1342	3030 (sh)	1678	848
					878

Nr.	$\nu(\text{NO}_2) \text{ cm}^{-1}$		$\text{C}=\text{C} - \text{Bindung cm}^{-1}$		
	asymm.	symm.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH})$
<u>29</u> ^{d)}	1522	1337	3020 (sh)	1675	825 874
<u>30</u> ^{d)}	1528	1342	3030 (sh)	1678	846
<u>31</u> ^{d)}	1520	1358	3010 (sh)	1677	839 851
<u>32</u> ^{d)}	1527	1328	3020 (sh)	1671	848
<u>33</u>	1520	1348	3118	1642	832
<u>34</u> ^{b)}	1560	1373	3100	1623 1690	925
<u>37</u>	1520	1335 - 1345	3090	1671	822
<u>38</u>	1561	1375	3060	1675	-
<u>39</u>	1560	1380	3060	1658	-
<u>40</u>	1552	1375	3095	1658	920
<u>41</u>	1555	1370	3095	1664	920
<u>42</u>	1522	1343 - 1354	3105	1638	828
<u>43</u>	1512	1350	3100	1647	822
<u>44</u>	1512	1330	-	1660	-
<u>45</u> ^{d)}	1523	1346	3080	1670	842 858
<u>46</u>	1505	1352	-	1658	-
<u>47</u> ^{b)}	1550	1377	3010 (sh)	1657 1675	850
<u>48</u>	1543	1326	3055	1634	-

- a) Den charakteristischen Unterschied zum trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) liefert die Bande bei 843 cm^{-1} . In der cis-Verbindung kann das olefinische Proton in einer Art Wasserstoffbrückenbindung eine Wechselwirkung mit der Nitrogruppe eingehen. Zur Anregung dieses Protons muß folglich mehr Energie aufgewendet werden, was einer Verschiebung der olefinischen C-H-wagging-Schwingung nach höherer Frequenz entspricht.
- b) Erstaunlicherweise treten für die dekonjugierten Nitroolefine im Bereich der C=C-Valenzschwingung zwei (in manchen Fällen sogar drei) mittelstarke Banden auf, für die keine andere Zuordnung plausibel erscheint. Es ist möglich, daß diese Aufspaltung durch eine teilweise intramolekulare Wechselwirkung der Nitrogruppe mit den π -Elektronen der Doppelbindung zustande kommt. Ein Hinweis darauf könnte sein, daß auch die symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe mit stark verminderter Intensität auffällig kurzwellig um $1370 - 1380\text{ cm}^{-1}$ erscheint.
- c) Es fällt auf, daß die beiden Banden der olefinischen C-H-Valenzschwingung und C-H-Deformationsschwingung im Bereich $3050 - 3150\text{ cm}^{-1}$ und $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ deutlich aufgespalten sind. Als mögliche Erklärung ist eine Wechselwirkung des geminalen Protons mit den Halogenatomen der Trichlormethylgruppe anzusehen, da sich die Wirkungssphären (van d.Waals-Radien) dieser Atome am Modell überlappen.
- d) Bei diesen Nitroolefinen treten in praktisch allen Fällen zwischen $800 - 900\text{ cm}^{-1}$ mindestens eine, meist aber zwei Banden wechselnder Intensität (mittel bis stark) auf, von denen wir eine der C-H-wagging-Schwingung an der trisubstituierten olefinischen Doppelbindung zuordnen. Es ist bekannt ²⁸³⁻²⁸⁵⁾, daß diese Bande im Gegensatz zur C-H-wagging der trans-disubstituierten Doppelbindung in Lage und Intensität stark variiert und somit relativ geringen diagnostischen Wert besitzt.

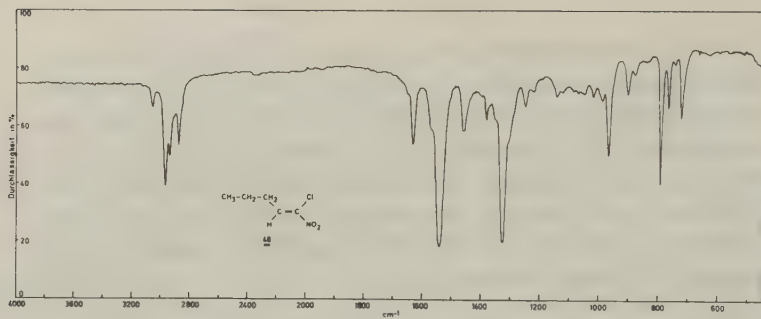


Abb. 15 IR-Spektrum von 1-Nitro-1-chloropenten(1) 48

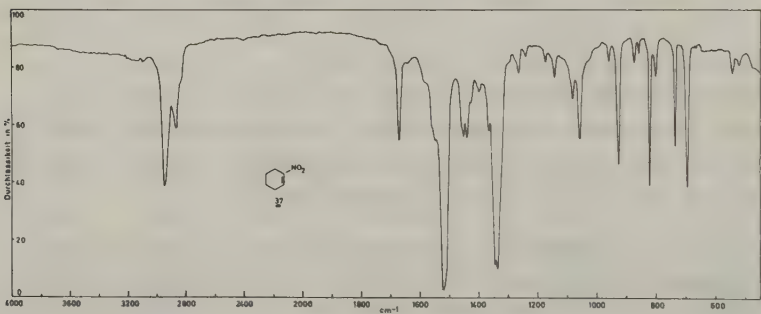


Abb. 16 IR-Spektrum von 1-Nitrocyclohexen(1) 37

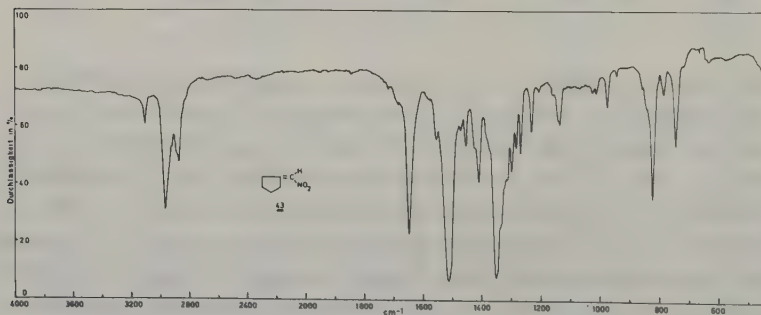


Abb. 17 IR-Spektrum von Cyclopentylidenenitromethan 43

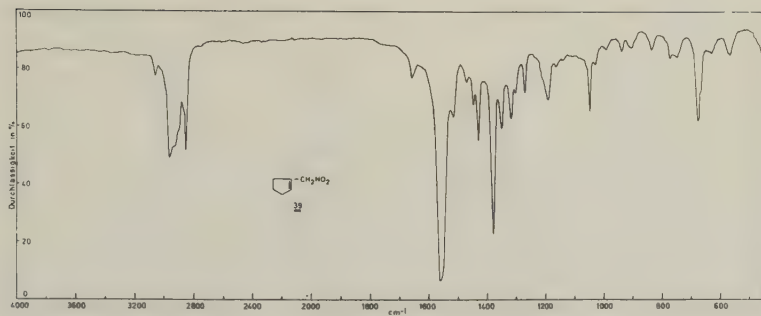


Abb. 18 IR-Spektrum von 1-Nitromethylcyclopenten(1) 39

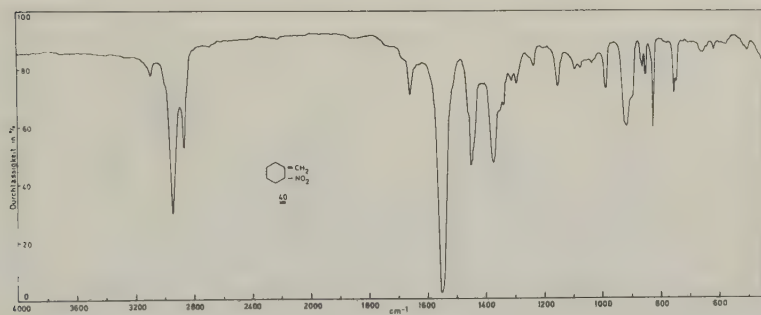


Abb. 19 IR-Spektrum von 1-Nitro-2-methylcyclohexan 40

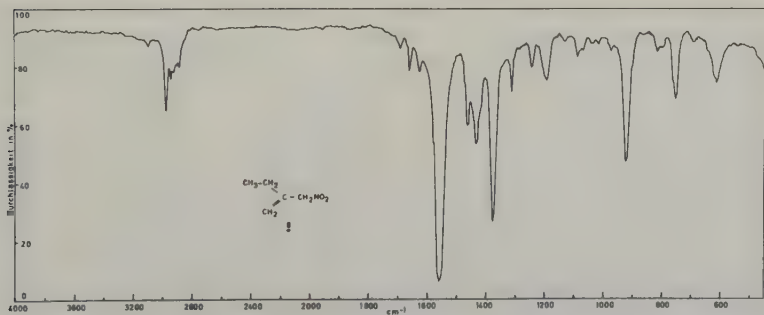


Abb. 20 IR-Spektrum von 2-Nitromethylbuten(1) 8

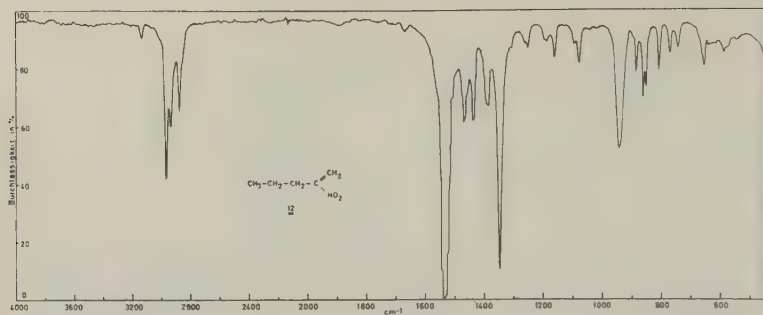


Abb. 21 IR-Spektrum von 2-Nitropenten(1) 12

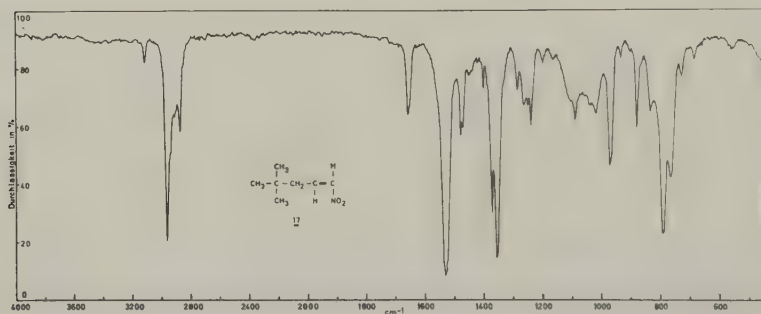


Abb 22 IR-Spektrum von trans-1-Nitro-4.4-dimethylpenten(1) 17

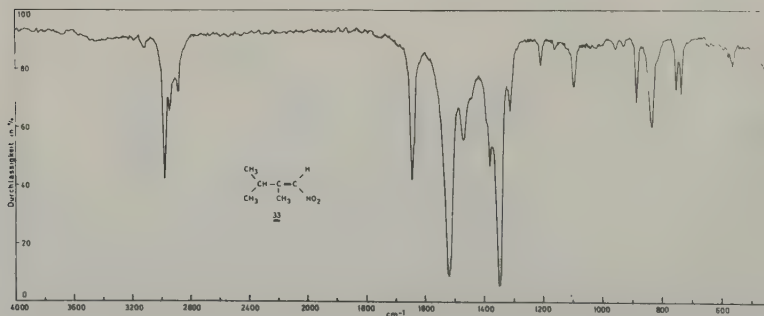


Abb. 23 IR-Spektrum von 1-Nitro-2.3-dimethylbuten(1) 33

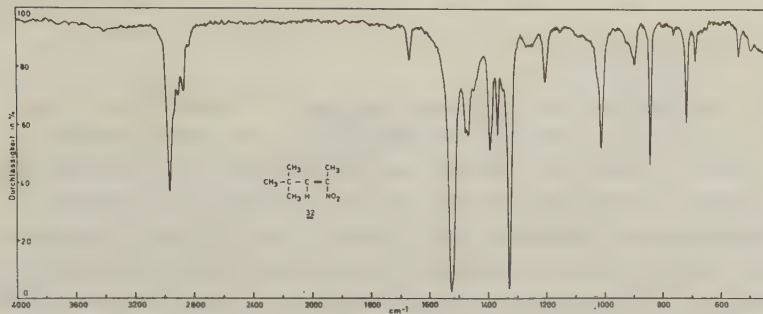


Abb. 24 IR-Spektrum von 2-Nitro-4.4-dimethylpenten(2) 32

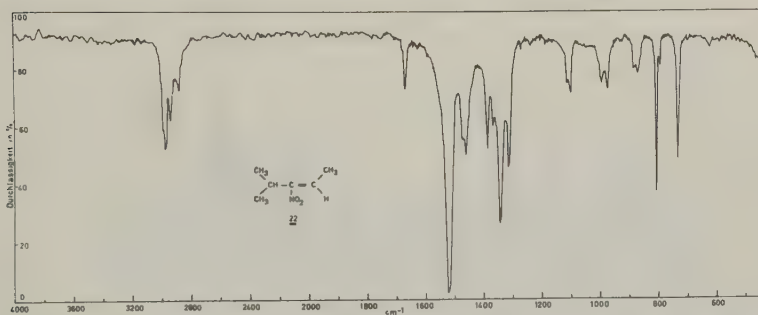


Abb. 25 IR-Spektrum von 3-Nitro-4-methylpenten(2) 22

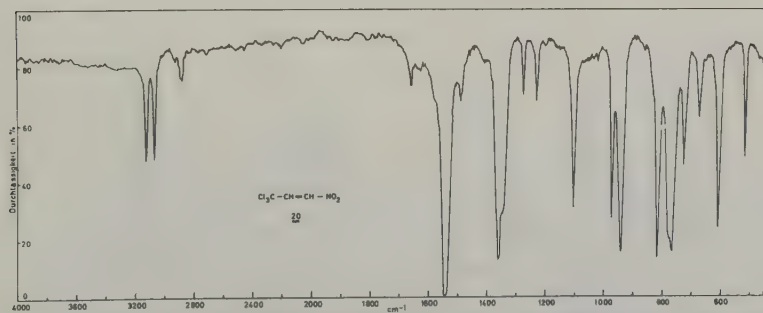


Abb. 26 IR-Spektrum von trans-1-Nitro-3.3.3-trichlorpropen(1) 20

4. NMR - Spektren

Die NMR-Spektren der Nitroolefine sind in Tetrachlorkohlenstoff (ca. 100 - 150 mg Substanz auf 0.4 ml Lösungsmittel) mit einem Jeol-Gerät 60 MHz und Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen worden. Die Werte für die chemischen Verschiebungen werden in der δ -Skala (TMS = 0 ppm) angegeben. Erst in den letzten Jahren sind auch mehrere NMR-spektroskopische Untersuchungen über Nitroolefine veröffentlicht worden (95) (102) (106) (235) (266) (277) (279) (286).

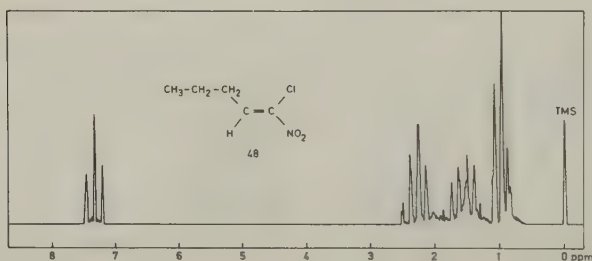


Abb. 27 NMR-Spektrum von 1-Nitro-1-chloropenten(1) 48

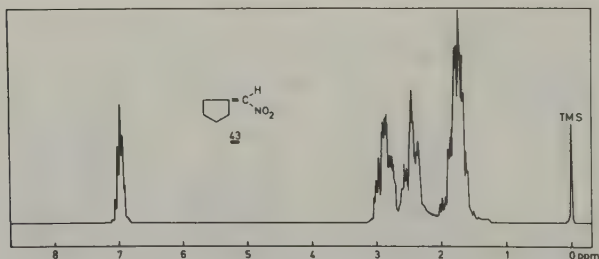


Abb. 28 NMR-Spektrum von Cyclopentylidenennitromethan 43

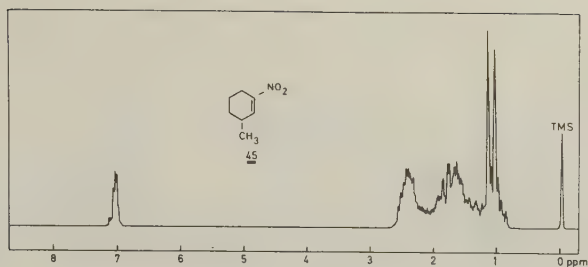


Abb. 29 NMR-Spektrum von 1-Nitro-3-methylcyclohexen(1) 45

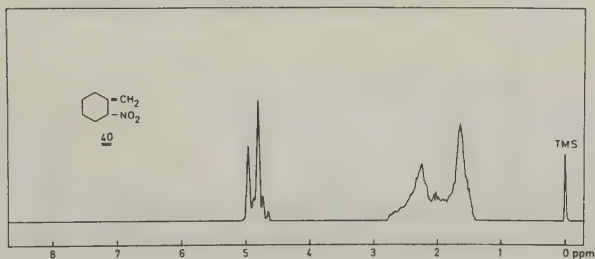


Abb. 30 NMR-Spektrum von 1-Nitro-2-methylcyclohexen 40

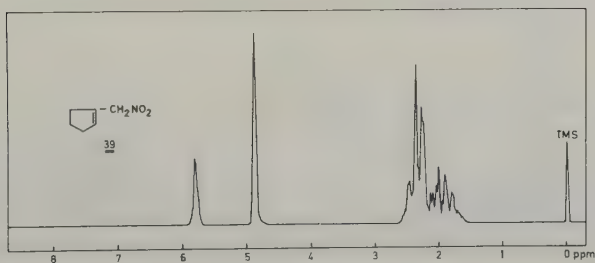


Abb. 31 NMR-Spektrum von 1-Nitromethylcyclopenten(1) 39

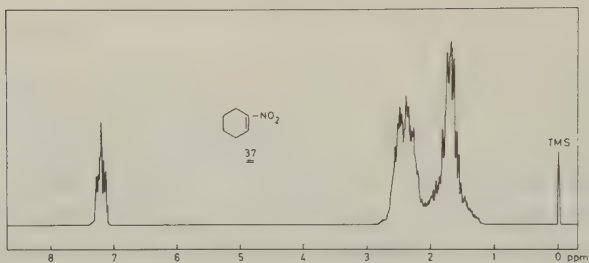


Abb. 32 NMR-Spektrum von 1-Nitrocyclohexen(1) 37

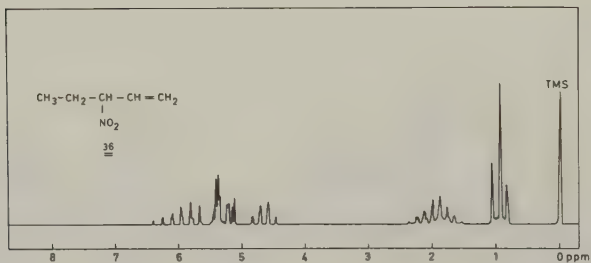


Abb. 33 NMR-Spektrum von 3-Nitropenten(1) 36

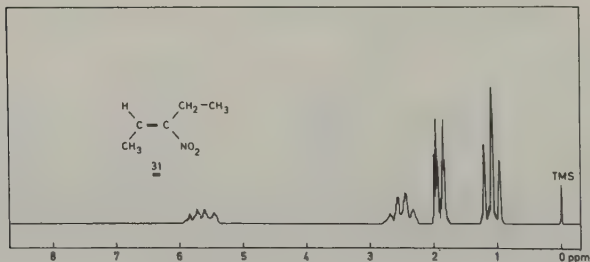


Abb. 34 NMR-Spektrum von β -3-Nitropenten(2) 31

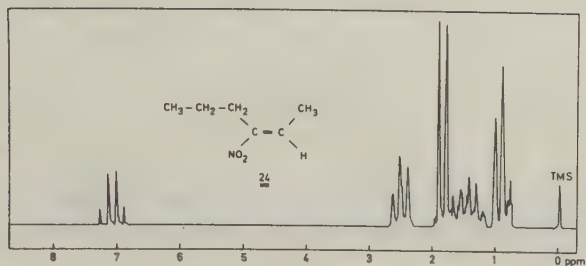


Abb. 35 NMR-Spektrum von 3-Nitrohexen(2) 24

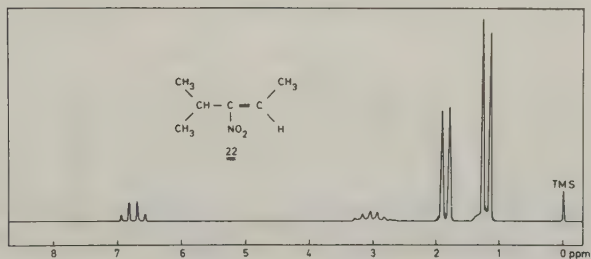


Abb. 36 NMR-Spektrum von 3-Nitro-4-methylpenten(2) 22

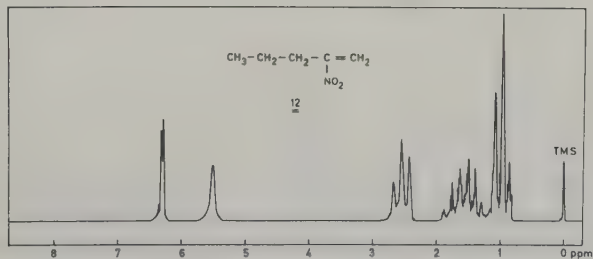


Abb. 37 NMR-Spektrum von 2-Nitropenten(1) 12

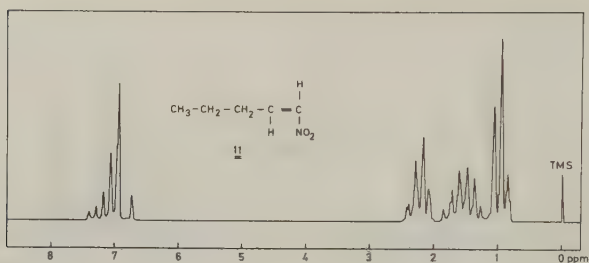


Abb. 38 NMR-Spektrum von trans-1-Nitropenten(1) 11

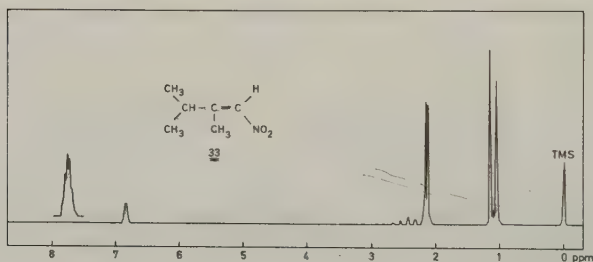


Abb. 39 NMR-Spektrum von 1-Nitro-2,3-dimethylbuten(1) 33

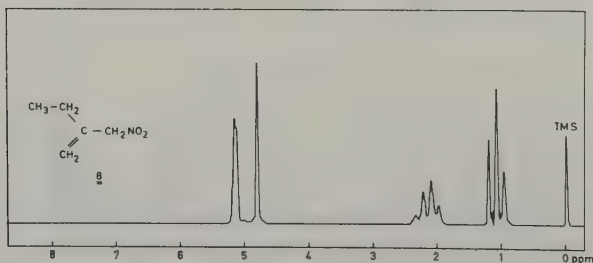


Abb. 40 NMR-Spektrum von 2-Nitromethylbuten(1) 8

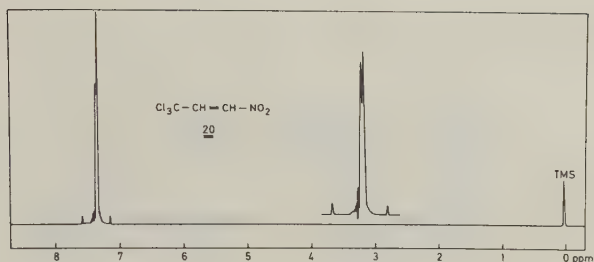


Abb. 41 NMR-Spektrum von trans-1-Nitro-3,3,3-trichlorpropen(1) 20

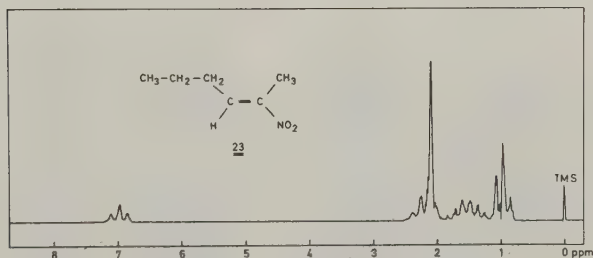


Abb. 42 NMR-Spektrum von cis-2-Nitrohexen(2) 23

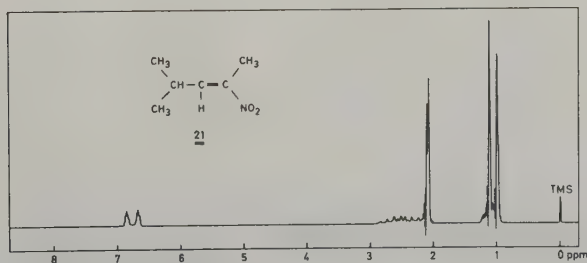


Abb. 43 NMR-Spektrum von 2-Nitro-4-methylpenten(2) 21

Tabell 3 NMR - Daten. TMS = 0 ppm

Als Abkürzungen werden verwendet:

m Multipllett, s Singulett, brs breites

Singulett, d Dublett, t Triplett,

st Sextett, q Quartett und h Heptett

Verb.	Formel	Protonen	δ (ppm)	Kopplungs- konst. (Hz)
1	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{b}) \quad \text{CH}_3(\text{c}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{a}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	CH ₃ (a) CH ₃ (b) CH ₃ (c)	1.86 m 1.86 m 2.12 m	
2	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{b}) \quad \text{CH}_3(\text{d}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{CH}(\text{c}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2(\text{a}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	CH ₂ (a) CH ₃ (b) CH(c) CH ₃ (d)	5.08 m 1.77 m 4.98 q 1.58 d	J _{cd} = 7.0
3	$ \begin{array}{c} \text{H}(\text{b}) \quad \text{CH}_3(\text{d}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{a}) \quad (\text{c})\text{CH}_2\text{NO}_2 \end{array} $	CH ₃ (a) H(b) CH ₂ (c) CH ₃ (d)	1.66 d 5.67 q 4.74 s 1.74 m	J _{ab} = 6.0
4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{b}) \quad \text{CH}_3(\text{d}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}(\text{a}) \quad (\text{c})\text{CH}_2\text{NO}_2 \end{array} $	H(a) CH ₃ (b) CH ₂ (c) CH ₃ (d)	5.69 q 1.70 d 4.88 s 1.80 m	J _{ab} = 6.2
5	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ NO ₂ (a) (b) (c) (d) (e)	CH ₃ (a) CH ₂ (b) H(c) H(d) CH ₂ (e)	1.00 t 2.125 m 5.77 m 5.77 m 4.825 m	J _{ab} = 7.5

Verb.	Formel	Protonen	δ (ppm)	Kopplungs- konst. (Hz)
<u>6</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a})-\text{CH}_2(\text{b}) \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{c}) \quad \quad \text{H}(\text{d}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}_2(\text{b})$ $\text{CH}_3(\text{c})$ $\text{H}(\text{d})$	1.15 t 2.64 q 1.96 s 6.85 brs	 $J_{\text{ab}} = 7.5$ $J_{\text{cd}} = 1.5$
<u>7</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a})-\text{CH}_2(\text{b}) \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{c}) \quad \quad \text{H}(\text{d}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}_2(\text{b})$ $\text{CH}_3(\text{c})$ $\text{H}(\text{d})$	1.14 t 2.20 q 2.20 s 6.87 brs	 $J_{\text{ab}} = 7.5$ $J_{\text{cd}} = 1.5$
<u>8</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a})-\text{CH}_2(\text{b}) \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{CH}_2(\text{c}) \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2(\text{d})-\text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}_2(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ $\text{CH}_2(\text{d})$	1.09 t 2.17 q 5.15 brs 4.81 s	 $J_{\text{ab}} = 7.5$
<u>9</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a}) \quad \quad \quad \text{H}(\text{d}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{a}) \quad \text{H}(\text{c}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}(\text{b})$ $\text{H}(\text{c})$ $\text{H}(\text{d})$	1.13 d 2.53 m 7.17 m 6.83 m	 $J_{\text{ab}} = 6.0$ $J_{\text{cd}} = 13.5$
<u>10</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a}) \quad \quad \quad \text{H}(\text{d}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{a}) \quad \text{NO}_2 \quad \text{H}(\text{c}) \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}(\text{b})$ $\text{H}(\text{c})$ $\text{H}(\text{d})$	1.175 d 3.125 h 6.27 brs 5.5 brs	 $J_{\text{ab}} = 6.0 - 6.5$
<u>11</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ (\text{a}) \quad (\text{b}) \quad (\text{c}) \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{H}(\text{d}) \quad \text{H}(\text{e}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}_2(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ $\text{H}(\text{d})$ $\text{H}(\text{e})$	0.95 t 1.56 st 2.24 q 7.18 m 6.94 m	 $J_{\text{ab}} = 6.75$ $J_{\text{de}} = 13.5 - 13.8$

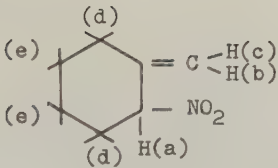
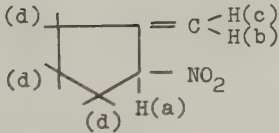
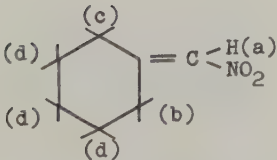
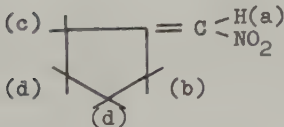
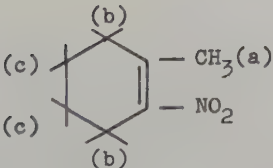
Verb.	Formel	Protonen	δ (ppm)	Kopplungs- konst.(Hz)
<u>12</u>	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{H(e)} & & \\ & & & & / & & \\ \text{CH}_3 - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{C} = & \text{C} & & \\ \text{(a)} & \text{(b)} & \text{(c)} & & \backslash & & \\ & & & \text{NO}_2 & \text{H(d)} & & \end{array} $	CH_3 (a) CH_2 (b) CH_2 (c) H (d) H (e)	0.975 t 1.58 st 2.56 t 6.3 brs 5.51 brs	$J_{ab} = 6.7$ $J_{bc} = 7.5$
<u>13</u>	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{H(e)} & & \\ & & & & / & & \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{C} = & \text{C} & & \\ \text{(a)} & \text{(b)} & \text{(c)} & & \backslash & & \\ & & & \text{H(d)} & \text{NO}_2 & & \end{array} $	CH_3 (a) CH (b) CH_2 (c) H (d) H (e)	0.95 d 1.81 m 2.13 t 7.19 m 6.95 m	$J_{ab} = 6.0$ $J_{de} = 13.2 - 13.5$
<u>14</u>	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{H(e)} & & \\ & & & & / & & \\ \text{CH}_3 - & \text{CH} - & \text{CH}_2 - & \text{C} = & \text{C} & & \\ \text{(a)} & \text{(b)} & \text{(c)} & & \backslash & & \\ & & & \text{NO}_2 & \text{H(d)} & & \end{array} $	CH_3 (a) CH (b) CH_2 (c) H (d) H (e)	0.925 d 1.85 m 2.425 d 6.3 brs 5.45 brs	$J_{ab} = 6.0$ $J_{bc} = 7.5$
<u>15</u>	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{H(e)} & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{C} = & \text{C} & \\ \text{(a)} & \text{(b)} & \text{(b)} & \text{(c)} & & & \\ & & & & \text{H(d)} & \text{NO}_2 & \end{array} $	CH_3 (a) CH_2 (b) CH_2 (c) H (d) H (e)	0.93 t 1.42 m 2.25 m 7.19 m 6.95 m	$J_{ab} = 6.0$ $J_{de} = 14.2 - 14.4$
<u>16</u>	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{H(e)} & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{CH}_2 - & \text{C} = & \text{C} & \\ \text{(a)} & \text{(b)} & \text{(b)} & \text{(c)} & & & \\ & & & & \text{NO}_2 & \text{H(d)} & \end{array} $	CH_3 (a) CH_2 (b) CH_2 (c) H (d) H (e)	0.9 t 1.375 m 2.53 t 6.26 brs 5.44 brs	$J_{ab} = 6.0$ $J_{bc} = 6.75$

Verb.	Formel	Protonen	δ (ppm)	Kopplungs- konst. (Hz)
17	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & & \text{H(d)} & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & = & \text{C} \\ (a) & & & (b) & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & \text{H(c)} & & & \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(a)$ $\text{CH}_2(b)$ $\text{H}(c)$ $\text{H}(d)$	0.975 s 2.1 d 7.19 m 6.91 m	$J_{bc} = 6.5 - 6.7$ $J_{cd} = 13.4$
18	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & & \text{H(d)} & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} & = & \text{C} \\ (a) & & & (b) & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & \text{NO}_2 & & & \text{H(c)} \end{array} $	$\text{CH}_3(a)$ $\text{CH}_2(b)$ $\text{H}(c)$ $\text{H}(d)$	0.9 s 2.55 s 6.32 brs 5.4 brs	
19	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & & \text{H(c)} & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & \\ (a) & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{H(b)} & & \text{NO}_2 & \end{array} $	$\text{CH}_3(a)$ $\text{H}(b)$ $\text{H}(c)$	1.15 s 7.13 d 6.8 d	$J_{bc} = 13.2 - 13.5$
20	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & \text{H(b)} & & \\ & & & & & & \\ \text{Cl}_3\text{C} - & \text{C} & = & \text{C} & & & \\ & & & & & & \\ & \text{H(a)} & & \text{NO}_2 & & & \end{array} $	$\text{H}(a)$ $\text{H}(b)$	7.38 d 7.29 d	$J_{ab} = 12.0$
21	$ \begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3(a) & & & & \text{CH}_3(d) & & \\ & \diagdown & & & / & & \\ & \text{CH} & - & \text{C} & = & \text{C} & \\ & / & & & & \diagdown & \\ \text{CH}_3(a) & & & \text{H(c)} & & \text{NO}_2 & \end{array} $	$\text{CH}_3(a)$ $\text{CH}(b)$ $\text{H}(c)$ $\text{CH}_3(d)$	1.075 d 2.53 m 6.78 d 2.1 s	$J_{ab} = 6.75$ $J_{bc} = 10.5$ $J_{cd} = 1.0$
22	$ \begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3(a) & & & & \text{CH}_3(d) & & \\ & \diagdown & & & / & & \\ & \text{CH} & - & \text{C} & = & \text{C} & \\ & / & & & & \diagdown & \\ \text{CH}_3(a) & & & \text{NO}_2 & & \text{H(c)} & \end{array} $	$\text{CH}_3(a)$ $\text{CH}(b)$ $\text{H}(c)$ $\text{CH}_3(d)$	1.2 d 3.05 h 6.75 q 1.84 d	$J_{ab} = 6.75$ $J_{cd} = 7.5$

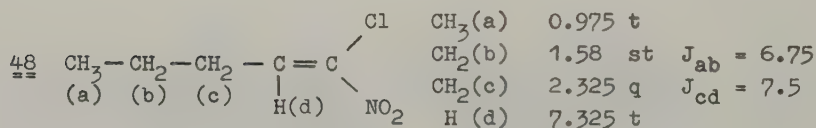
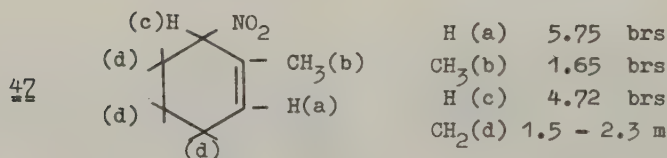
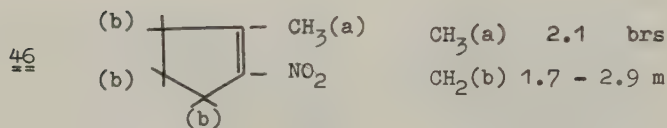
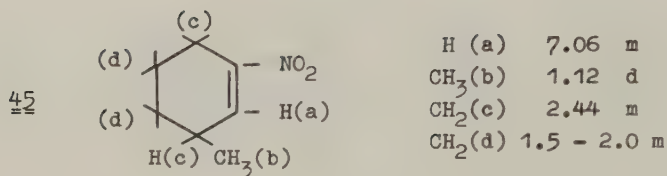
Verb.	Formel	Protonen	δ (ppm)	Kopplungs- konst.(Hz)
<u>23</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \text{(a)} \quad \text{(b)} \quad \text{(c)} \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H(d)} \quad \text{NO}_2 \quad \text{CH}_3(\text{e}) \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}_2(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ H(d) $\text{CH}_3(\text{e})$	0.95 t 1.55 st 2.2 q 6.98 t 2.1 s	 $J_{ab} = 6.75$ $J_{cd} = 7.5$ $J_{de} = 1.0$
<u>24</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \text{(a)} \quad \text{(b)} \quad \text{(c)} \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \quad \text{H(d)} \quad \text{CH}_3(\text{e}) \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}_2(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ H(d) $\text{CH}_3(\text{e})$	0.92 t 1.52 st 2.54 t 7.09 q 1.85 d	 $J_{ab} = 6.0$ $J_{bc} = 6.75$ $J_{de} = 7.5$
<u>25</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \text{(a)} \quad \text{(b)} \quad \text{(b)} \quad \text{(c)} \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H(d)} \quad \text{NO}_2 \quad \text{CH}_3(\text{e}) \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}_2(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ H(d) $\text{CH}_3(\text{e})$	0.95 t 1.425 m 2.28 m 6.98 t 2.1 s	 $J_{ab} = 6.0$ $J_{cd} = 7.5$ $J_{de} = 1.0$
<u>26</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \text{(a)} \quad \text{(b)} \quad \text{(b)} \quad \text{(c)} \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \quad \text{H(d)} \quad \text{CH}_3(\text{e}) \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}_2(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ H(d) $\text{CH}_3(\text{e})$	0.925 t 1.375 m 2.54 t 7.025 q 1.84 d	 $J_{ab} = 6.0$ $J_{bc} = 6.75$ $J_{de} = 8.0$
<u>27</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a}) \\ \diagdown \quad \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \quad \diagup \quad \text{CH}_3(\text{e}) \\ \diagup \quad \text{(b)} \quad \text{(c)} \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{a}) \quad \text{H(d)} \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ CH(b) $\text{CH}_2(\text{c})$ H(d) $\text{CH}_3(\text{e})$	0.94 d 1.86 m 2.09 t 7.00 t 2.08 s	 $J_{ab} = 6.0$ $J_{cd} = 7.5$ $J_{de} = 1.0$

Verb.	Formel	Protonen	δ (ppm)	Kopplungs- konst.(Hz)
<u>28</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a}) \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{CH}_3(\text{a}) \quad (\text{b})(\text{c}) \quad \text{NO}_2 \quad \text{H}(\text{d}) \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ $\text{H}(\text{d})$ $\text{CH}_3(\text{e})$	0.85 1.76 2.36 6.91 1.79	d m d q d $J_{\text{ab}} = 6.0$ $J_{\text{bc}} = 6.75$ $J_{\text{de}} = 7.5$
<u>29</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a}) \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}(\text{b}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{H}(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ $\text{CH}_3(\text{d})$	1.88 7.025 2.6 1.1	d q q t $J_{\text{ab}} = 7.5$ $J_{\text{cd}} = 6.75$
<u>30</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a}) \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \quad \text{H}(\text{b}) \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{H}(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ $\text{CH}_3(\text{d})$	2.13 7.06 2.25 1.13	s t m t $J_{\text{ab}} = 0.8 - 1.0$ $J_{\text{cd}} = 6.5$ $J_{\text{bc}} = 7.5$
<u>31</u>	$ \begin{array}{c} \text{H}(\text{b}) \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{a}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{H}(\text{b})$ $\text{CH}_2(\text{c})$ $\text{CH}_3(\text{d})$	1.9 5.64 2.5 1.08	d q q t $J_{\text{ab}} = 7.5$ $J_{\text{cd}} = 7.5$
<u>32</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagup \\ (\text{a}) \quad \text{H}(\text{b}) \quad \text{CH}_3(\text{c}) \\ \quad \quad \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{H}(\text{b})$ $\text{CH}_3(\text{c})$	1.2 7.025 2.2	s s s $J_{\text{bc}} = 1.5$
<u>33</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{a}) \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3(\text{a}) \quad \text{CH}_3(\text{c}) \quad \text{NO}_2 \end{array} $	$\text{CH}_3(\text{a})$ $\text{CH}(\text{b})$ $\text{CH}_3(\text{c})$ $\text{H}(\text{d})$	1.1 2.325 2.14 6.83	d h s s $J_{\text{ab}} = 6.0$ $J_{\text{cd}} = 1.5 - 1.8$

Verb.	Formel	Protonen	δ (ppm)	Kopplungs- konst.(Hz)
34		CH ₃ (a) CH (b) CH ₂ (c) H (d)	1.06 d 2.225 h 4.78 s 5.125 brs	$J_{ab} = 6.75$
36		CH ₃ (a) CH ₂ (b) CH (c) H (d) H (e) H (f)	0.95 t 1.95 m 4.65 q 6.05 m 5.18 m 5.40 m	$J_{ab} = 7.0$
37		H (a) CH ₂ (b) CH ₂ (c)	7.18 m 2.4 m 1.675 m	
38		H (a) CH ₂ (b) CH ₂ (c) CH ₂ (d)	5.83 brs 4.675 s 2.04 m 1.60 m	
39		H (a) CH ₂ (b) CH ₂ (c) CH ₂ (d)	5.80 brs 4.88 s 2.375 m 2.01 m	

Verb.	Formel	Protonen	δ (ppm)	Kopplungs- konst.(Hz)
40		H (a) H (b) H (c) CH ₂ (d) CH ₂ (e)	4.75 4.975 4.82 2.25 1.65	m s s m m
41		H (a) H (b) H (c) CH ₂ (d)	4.975 5.30 5.15 1.65 - 2.50	m m m m
42		H (a) CH ₂ (b) CH ₂ (c) CH ₂ (d)	6.68 2.74 2.13 1.62	brs m m m
43		H (a) CH ₂ (b) CH ₂ (c) CH ₂ (d)	6.96 2.88 2.45 1.75	m m m m
44		CH ₃ (a) CH ₂ (b) CH ₂ (c)	1.9 2.05 - 2.50 1.62	s m m

Verb.	Formel	Protonen δ (ppm)	Kopplungs- konst.(Hz)
-------	--------	-------------------------	--------------------------



a) Einfluß der Nitrogruppe auf Alkylprotonen konjugierter Nitrosysteme

Die Nitrogruppe beeinflusst die Lage benachbarter Protonen in Nitroalkanen relativ stark. Gegenüber Paraffinen ($\delta_{\text{CH}_3} = 0.9 - 1.0$, $\delta_{\text{CH}_2} = 1.3 - 1.5$) wird durch die Nitrogruppe (Zusammenspiel von induktivem und anisotropem Effekt) eine Verschiebung benachbarter Protonen nach tieferem Feld verursacht. Es werden δ -Werte zwischen 4.3 und 4.7 ppm beobachtet ²⁸⁸). In β -Stellung sind die Verschiebungen geringer und man findet je nach Verbindung Signale zwischen $\delta = 1.5$ und 2.0 ppm. In γ -Stellung ist der Effekt der Nitrogruppe kaum noch festzustellen.

Bei cyanosubstituierten Olefinen ²⁸⁹) ist der Anisotropieeffekt der Nitrilgruppe dem induktiven Effekt entgegengerichtet und hebt ihn teilweise auf. Bei ungesättigten Nitroverbindungen dagegen wirken sich diese Effekte gleichsinnig aus, so daß eine deutliche Beeinflussung von geminalen, cis- und trans-ständigen Methyl- und Methylenprotonen durch die Nitrogruppe zu erwarten ist.

Der Einfluß der Nitrogruppe auf Methyl- und Methylenprotonen und das tertiäre Wasserstoffatom der Isopropylgruppe soll bei konjugierten Nitroolefinsystemen kurz diskutiert werden. Besonders für Methyl- und Methylensubstitution liegt genügend experimentelles Material vor, um zu entscheiden, ob in verschiedenen alkylsubstituierten Nitroolefinen typische Bandenlagen auftreten.

Geminale Methylgruppen zeigen Resonanzsignale im Bereich zwischen 2.1 und 2.2 ppm, trans-ständige Methylprotonen zwischen 1.85 und 1.95 ppm und cis-ständige Methylsignale liegen zwischen 1.9 und 2.2 ppm. Im Vergleich mit entsprechend methylsubstituierten olefinischen Kohlenwasserstoffen ²⁸⁹) bedeutet dies eine Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ um folgende Beträge:

$$\Delta\delta_{\text{gem-CH}_3} = 0.51 - 0.63 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{trans-CH}_3} = 0.22 - 0.31 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{cis-CH}_3} = 0.25 - 0.50 \text{ ppm}$$

Ebenso lagekonstant sind auch die Methylsignale bei Ring-Nitroolefinen. Die cyclischen Verbindungen 44 und 46 zeigen eine für diesen Substitutionstyp charakteristische Bandenverschiebung von $\Delta\delta_{\text{cis-CH}_3} = 0.3 - 0.4 \text{ ppm}$.

Die aufgefundenen Verschiebungen für Methylenprotonen stehen damit in gutem Einklang. Auch die Methylenprotonen besitzen charakteristische Lagen in begrenzten Bereichen des Spektrums. Geminale CH_2 -Signale werden in einem Bereich von $\delta = 2.5 - 2.6 \text{ ppm}$, cis-ständige zwischen $\delta = 2.4 - 2.6 \text{ ppm}$ gefunden, während trans-ständige Methylenprotonen im Bereich von $2.1 - 2.3 \text{ ppm}$ erscheinen. Dabei fällt auf, daß die CH_2 -Signale verzweigter Alkylgruppen (Isobutyl oder Neopentyl) gegenüber geradkettigen Alkylresten (n-Propyl oder n-Butyl) um ca. 0.1 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Durch die Beeinflussung der Nitrogruppe ändern sich die Lagen der Methylenprotonen gegenüber Alkenen um

$$\Delta\delta_{\text{gem-CH}_2} = 0.34 - 0.60 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{trans-CH}_2} = 0.10 - 0.26 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{cis-CH}_2} = 0.4 - 0.6 \text{ ppm}$$

Der Effekt der Nitrogruppe bezüglich Methyl- und Methylenprotonen ist in geminaler Lage und in cis-Position am stärksten, in trans-Stellung jedoch deutlich abgeschwächt.

Auch das Signal des tertiären Protons der Isopropylgruppe unterliegt dem Einfluß der Nitrogruppe und ist auf einen

engen Bereich begrenzt. In geminaler Lage ergeben sich Signale zwischen $\delta = 3.0$ und 3.1 ppm, während sich die chemische Verschiebung in trans-Stellung davon deutlich um $0.5 - 0.8$ ppm unterscheidet und im wesentlichen zwischen $\delta = 2.3$ und 2.5 ppm liegt. Der Vergleich mit Olefinen zeigt, daß sich die chemischen Verschiebungen des tert. H-Atoms um Beträge von



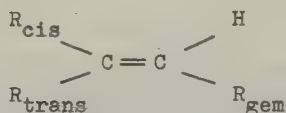
ändern.

Der Absorptionsbereich für die cis-Position konnte nicht untersucht werden. Überhaupt liegt über Nitroolefine mit tertiärem Wasserstoff als Substituent nicht genügend experimentelles Material vor, um Verallgemeinerungen zuzulassen.

b) Inkrementberechnungen für die Nitrogruppe

1966 wurde von C. Pascual, J. Meier und W. Simon²⁹⁰⁾ eine semiempirische "Regel zur Abschätzung der Chemischen Verschiebung von Protonen an einer Doppelbindung" veröffentlicht. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die chemischen Verschiebungen von Wasserstoffatomen bei verschiedenen substituierten Olefinen vorherzusagen. Die Bandenlage (in Einheiten von δ , TMS = 0 ppm) wird durch folgende Beziehung gegeben:

$$\delta_{C=C-H} = 5.28 + Z_1 \text{ gem} + Z_1 \text{ cis} + Z_1 \text{ trans} \quad (1)$$



Der Wert 5.28 entspricht der Resonanzlinie des unsubstituierten Äthylens. Z_1 bedeutet Inkrement für den jeweiligen Substituenten R_{gem} , R_{cis} und R_{trans} . Aus vielen Hundert Verbindungen sind Inkremente von 30 verschiedenen Substituenten an einer C=C-Doppelbindung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet worden. Dabei wurden die chemischen Verschiebungen von 355 verschiedenen Typen von Protonen mit 1070 δ -Werten berücksichtigt. Bei der Anwendung der Regel auf unterschiedliche Systeme ergab sich eine Standardabweichung der experimentellen von den berechneten Werten von 0.15 ppm. Selbst bei der vereinfachten Annahme des additiven Verhaltens der Einflüsse der Substituenten (Abweichungen davon sind kürzlich von J. Niwa untersucht worden²⁹²⁾) ist also eine Abschätzung der chemischen Verschiebungen mit beachtenswerter Präzision möglich.

Eine neuere Arbeit von U.E. Matter, C. Pascual et al.²⁹³⁾ gibt deshalb einen noch größeren Überblick über die Methode von additiven Inkrementen, um sowohl die Zuverlässigkeit (vierfache Menge an Daten), als auch den Anwendungsbereich (sechs weitere funktionelle Gruppen sind neu untersucht

worden) von Verschiebungsinkrementen zu vergrößern. Als chemische Verschiebung für Äthylen in Tetrachlorkohlenstoff wird in dieser Arbeit der berechnete Wert $\delta = 5.25$ ppm als Standardwert in Gleichung (1) eingesetzt. 4298 Fälle sind untersucht worden.

Mit Hilfe von Gleichung (1) können auf Grund unserer spektroskopischen Ergebnisse die Inkremente für die Nitrogruppe berechnet werden.

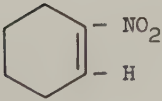
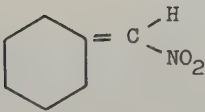
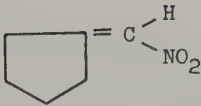
Tabelle 4 Inkremente der Nitrogruppe in mono- und dialkylsubstituierten aliphatischen und cyclischen konjugierten Nitroolefinen ²⁹³).

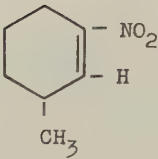
Verb.	Formel	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
<u>6</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{NO}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	2.10	-	-
<u>7</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{NO}_2 \end{array} $	2.12	-	-
<u>9</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array} $	1.80	1.47	-
<u>10</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{NO}_2 \quad \text{H} \end{array} $	-	1.30	0.47

Verb.	Formel	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
<u>11</u>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \end{matrix}$	1.91	1.48	-
<u>12</u>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \end{matrix}$	-	1.33	0.48
<u>13</u>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \end{matrix} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1.92	1.49	-
<u>14</u>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \end{matrix} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	-	1.33	0.42
<u>15</u>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H} \\ \end{matrix}$	1.92	1.49	-
<u>16</u>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H} \\ \end{matrix}$	-	1.29	0.41

Verb.	Formel	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
<u>17</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{NO}_2 \end{array}$	1.88	1.49	-
<u>18</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NO}_2 \quad \text{H} \end{array}$	-	1.35	0.37
<u>19</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array}$	1.77	1.43	-
<u>21</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array}$	-	1.36	-
<u>22</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{NO}_2 \quad \text{H} \end{array}$	-	1.33	-
<u>23</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array}$	-	1.56	-

Verb.	Formel	Z _{gem}	Z _{cis}	Z _{trans}
24	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	-	1.67	-
25	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	-	1.56	-
26	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \end{array}$	-	1.60	-
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	1.58	-
28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	1.49	-
29	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \quad \text{NO}_2$	-	1.60	-

Verb.	Formel	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
<u>30</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \quad \text{H} \end{array} $	-	1.64	-
<u>31</u>	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{NO}_2 \end{array} $	-	-	0.16
<u>32</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array} $	-	1.60	-
<u>33</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}-\text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{NO}_2 \end{array} $	2.08	-	-
<u>37</u>		-	1.52	-
<u>42</u>		1.96	-	-
<u>43</u>		2.24	-	-

Verb.	Formel	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
<u>45</u>		-	1.40	-
<u>48</u>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{Cl} \\ / \end{matrix}$	-	1.50	-
Mittelwerte	Z_i Nitro	1.97	1.47	0.39

Die Mittelwerte der erhaltenen Verschiebungsinkremente der Nitrogruppe stehen mit denen aus anderen Messungen ^{234) 279)} gut in Einklang. V. Jäger findet für die Nitropropene $Z_{\text{gem}} = 1.96$, $Z_{\text{cis}} = 1.44$ und $Z_{\text{trans}} = 0.61$.

Descotes und Mitarbeiter haben ihre Messungen an cyclischen und aromatischen Nitroolefinen und an Nitroäthylenen durchgeführt, die überwiegend methyl- und äthylsubstituiert waren. Für Z_{gem} wurde 2.0, für Z_{trans} 0.46 und für Z_{cis} 1.67 erhalten.

Bei vorliegender Arbeit setzen sich die Inkremente der Nitrogruppe aus Werten ungesättigter cyclischer Nitroverbindungen und aliphatischer Nitroolefine mit überwiegend höheren Alkylsubstituenten (Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert. Butyl und Neopentyl) zusammen.

Die Mittelwerte aus diesen drei unabhängigen Messungen dürften die wohl z.Zt. genauesten Angaben über die Verschiebungsinkremente der Nitrogruppe an olefinischen Doppelbindungen darstellen.

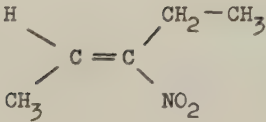
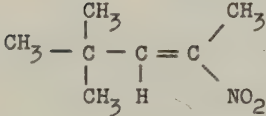
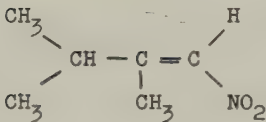
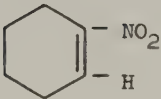
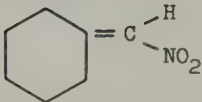
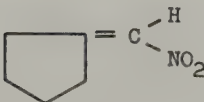
Tabelle 5 Vergleich von berechneten ²⁹³⁾ und gefundenen chemischen Verschiebungen bei verschiedenen substituierten konjugierten Nitroolefinen.

Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
<u>6</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{H} \end{array} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	H	6.85	6.72	+ 0.13
<u>7</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	H	6.87	6.72	+ 0.15
<u>9</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H(b)} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H(a)} \end{array} $	H(a) H(b)	7.17 6.83	7.17 7.00	0 - 0.17
<u>10</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H(b)} \\ \diagdown \text{H(a)} \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} $	H(a) H(b)	6.27 5.50	6.44 5.42	- 0.17 + 0.08
<u>11</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H(b)} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H(a)} \end{array} $	H(a) H(b)	7.18 6.94	7.17 7.00	+ 0.01 - 0.06

Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
<u>12</u>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{H(a)}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H(b)} \\ \diagup \end{matrix}$	H(a) H(b)	6.30 5.51	6.44 5.42	- 0.14 + 0.09
<u>13</u>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{matrix} - \text{CH}_2 - \underset{\text{H(a)}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H(b)} \\ \diagup \end{matrix}$	H(a) H(b)	7.19 6.95	7.17 7.00	+ 0.02 - 0.05
<u>14</u>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{matrix} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{H(a)}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H(b)} \\ \diagup \end{matrix}$	H(a) H(b)	6.30 5.45	6.44 5.42	- 0.14 + 0.03
<u>15</u>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H(a)}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H(b)} \\ \diagup \end{matrix}$	H(a) H(b)	7.19 6.95	7.17 7.00	+ 0.02 - 0.05
<u>16</u>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{H(a)}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H(b)} \\ \diagup \end{matrix}$	H(a) H(b)	6.26 5.44	6.44 5.42	- 0.18 + 0.02
<u>17</u>	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{H(a)}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \text{H(b)} \\ \diagup \end{matrix}$	H(a) H(b)	7.19 6.91	7.17 7.00	+ 0.02 - 0.09

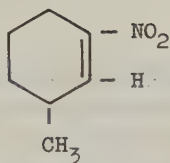
Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
<u>18</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NO}_2 \quad \text{H(b)} \\ \text{H(a)} \end{array} $	H(a) H(b)	6.32 5.40	6.44 5.42	- 0.12 - 0.02
<u>19</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H(a)} \quad \text{NO}_2 \quad \text{H(b)} \end{array} $	H(a) H(b)	7.13 6.80	7.17 7.00	- 0.04 - 0.20
<u>21</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array} $	H	6.78	6.89	- 0.11
<u>22</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{NO}_2 \quad \text{H} \end{array} $	H	6.75	6.89	- 0.14
<u>23</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{NO}_2 \end{array} $	H	6.98	6.89	+ 0.09
<u>24</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \quad \quad \text{H} \end{array} $	H	7.09	6.89	+ 0.20

Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
25	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{NO}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	H	6.98	6.89	+ 0.09
26	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	H	7.025	6.89	+ 0.135
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{NO}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	7.00	6.89	+ 0.11
28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	6.91	6.89	+ 0.02
29	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	H	7.025	6.89	+ 0.135
30	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \underset{\text{H}}{\text{C}} \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	H	7.06	6.89	+ 0.17

Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
<u>31</u>		H	5.64	5.87	- 0.23
<u>32</u>		H	7.025	6.89	+ 0.135
<u>33</u>		H	6.83	6.72	+ 0.11
<u>37</u>		H	7.18	7.13	+ 0.05
<u>42</u>		H	6.68	6.69	- 0.01
<u>43</u>		H	6.96	6.69	+ 0.27

Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
-------	--------	--------	------	------	-----------------------------------

45



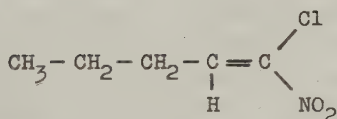
H

7.06

7.13

- 0.07

48



H

7.325

7.30

+ 0.025

Die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Größen betragen max. 0.27 ppm, durchschnittlich jedoch nur 0.09 ppm, so daß diese Beziehung für verschieden substituierte aliphatische und cyclische Nitroolefine recht brauchbare Ergebnisse liefert.

Verteilung der Abweichung $\Delta\delta$ zwischen experimentellen und berechneten Werten δ für die untersuchten Fälle:

$\Delta\delta$ (ppm)	%
0.01 - 0.09	52.3
0.10 - 0.19	38.1
0.20 - 0.27	9.6

- c) Einfluß der Nitrogruppe auf die chemische Verschiebung olefinischer Protonen konjugierter Nitroolefine.

Die angegebenen $\Delta\delta$ -Werte stellen immer einen Vergleich zu entsprechend alkylsubstituierten aliphatischen und cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen dar.

1) Monoalkylsubstituierte α,β -ungesättigte 1-Nitroolefine mit trans-ständigen Wasserstoffatomen zeigen kompliziert aufgespaltene Multipletts. Die Aufspaltung der β -trans-ständigen Protonen wird natürlich von der chemischen Natur des Alkylsubstituenten beeinflusst. Je nach Konstitution des benachbarten Kohlenwasserstoffrestes liegen AB-, ABX- oder ABX_2 -Systeme vor. Die gefundenen Kopplungskonstanten weisen Werte zwischen 13.0 und 14.5 Hz auf. Die Banden der cis-ständigen Wasserstoffatome erscheinen im allgemeinen zwischen $\delta = 7.13$ und 7.19 ppm, die geminalen Wasserstoffatome liegen zwischen $\delta = 6.8$ und 6.95 ppm. Die Lage der chemischen Verschiebung ist gegenüber alkylsubstituierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch die Nitrogruppe entscheidend verändert (289).

Der Vergleich mit analog substituierten Alkenen zeigt Abweichungen der chemischen Verschiebung in geminaler Position um $\Delta\delta_{\text{gem}} = 1.85 - 2.0 \text{ ppm}$ und in cis-Position um $\Delta\delta_{\text{cis}} = 1.39 - 1.45 \text{ ppm}$.

Es ist interessant, daß die Signale der β -cis-ständigen Wasserstoffatome bei niedrigerem Feld auftreten, obwohl die geminalen Protonen näher bei der NO_2 -Gruppe liegen und deshalb auf Grund des induktiven und anisotropen Effekts der Nitrogruppe stärker entschirmt sein sollten. Als Erklärung nehmen Y.V. Baskov und Mitarbeiter ²⁶⁶⁾ die π -Elektronenverteilung über das konjugierte System der Nitroalkene an. Mit Hilfe der LCAO-Methode werden mit empirischen Parametern für Coulomb- und Resonanz-Integrale Ladungsdichten und Bindungsordnungen für die beiden Kohlenstoffatome berechnet. Aus den erhaltenen Werten läßt sich die Verschiebung der cis-ständigen Wasserstoffatome nach tieferem Felde gut entnehmen.

2) In den 2-Nitroolefinen sind die beiden Vinylprotonen gut aufgelöst zu Signalen bei 5.4 - 5.5 ppm (trans-Protonen) und 6.2 - 6.3 ppm (cis-Protonen). Damit ergibt sich eine Differenz der chemischen Verschiebungen von $\Delta\delta_{\text{trans}} = 0.45 - 0.55 \text{ ppm}$ und $\Delta\delta_{\text{cis}} = 1.3 - 1.4 \text{ ppm}$. Die geringe Abschirmung des β -cis-Protons wird durch die Anisotropie der Nitrogruppe verursacht. Die Nitrogruppe muß zu den Substituenten gerechnet werden, deren Elektronenverteilung stark anisotrop ist. Untersuchungen haben gezeigt, daß Substituenten mit großer Anisotropie die olefinischen Protonen oder auch die Alkylgruppen, die in cis-Stellung zum Substituenten stehen, stärker beeinflussen als die in trans-Stellung. Der Wert $\delta_{\text{cis}} - \delta_{\text{trans}}$ beträgt bei 2-Nitroolefinen für die olefinischen Protonen 0.8 - 0.9 ppm. Interessant ist die Tatsache, daß die Signale der cis-Wasserstoffatome etwas, die der trans-ständigen Protonen besonders stark verbreitert sind. Diese Erscheinung dürfte auf dem Einfluß des N^{14} -Quadrupols beruhen.

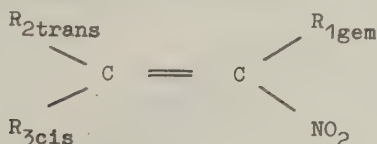
Offensichtlich tritt eine Wechselwirkung des Protons mit dem N^{14} -Kern auf, was zu einer Verbreiterung des Protonenresonanzsignals führt ²⁹⁴).

3) Die stärkere Entschirmung von β -cis-Protonen im Vergleich mit β -trans-Protonen geht ebenfalls deutlich aus den Spektren von α,β -dialkylsubstituierten Nitroolefinen hervor. β -trans-H-Atome sind stärker abgeschirmt und somit nach höherem Feld verschoben. Man beobachtet Signale um 5.6 ppm. β -cis-Protonen zeigen Signale bei tieferem Feld (δ -Werte zwischen 6.75 und 7.1 ppm). Der Vergleich mit entsprechend alkylsubstituierten Alkenen ergibt $\Delta\delta$ -Werte von $\Delta\delta_{cis} = 1.45 - 1.80$ und $\Delta\delta_{trans} = 0.32$ ppm und läßt den stärkeren Einfluß der Nitrogruppe auf β -cis-Wasserstoffatome wiederum klar erkennen.

4) β -dialkylsubstituierte Nitroolefine mit einem Wasserstoffatom in geminaler Position zeigen Resonanzlinien in einem engen Bereich von $\delta = 6.83 - 6.87$ ppm. Die Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{gem}$ beträgt 2.21 - 2.25 ppm.

5) Die cis-ständigen Wasserstoffatome im Nitro-Cyclohexensystem zeigen Lagen von 7.06 - 7.18 ppm, was einer Verschiebung von $\Delta\delta_{cis} = 1.49 - 1.61$ ppm im Vergleich mit dem unsubstituierten Cyclohexen entspricht. Bei Nitrocyclohexyliden-nitromethan tritt das geminale Proton bei 6.68 ppm, bei Nitrocyclopentyliden-nitromethan bei 6.96 ppm auf. Das bedeutet gegenüber unsubstituiertem Methylencyclohexan und Methylencyclopentan eine Beeinflussung des vinyllischen Wasserstoffatoms um $\Delta\delta_{gem} = 2.13 - 2.14$ ppm.

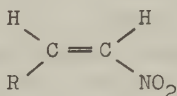
Tabelle 6 Beeinflussung von Vinylprotonen durch die Nitrogruppe. Lösungsmittel CCl_4 .



$\text{R}_{1\text{gem}}$	$\text{R}_{2\text{trans}}$	$\text{R}_{3\text{cis}}$	R_1	R_2	R_3
H	Alkyl	H	6.8 - 6.95	-	7.13 - 7.19
Alkyl	H	H	-	5.4 - 5.5	6.2 - 6.3
Alkyl	Alkyl	H	-	-	6.75 - 7.1
Alkyl	H	Alkyl	-	5.6	-
H	Alkyl	Alkyl	6.83 - 6.87	-	-
Ring-Alkyl	Ring-Alkyl	H	-	-	7.06 - 7.18
H	Ring-Alkyl	Ring-Alkyl	6.68 - 6.96	-	-

Aus dem vorliegenden Material lassen sich allgemeine Regeln über den Einfluß der Nitrogruppe auf olefinische Wasserstoffatome ableiten. Der Effekt der Nitrogruppe auf olefinische Protonen ist am stärksten in geminaler Position. Die stärkere Beeinflussung geminaler Protonen gegenüber cis-Wasserstoffatomen geht eindeutig aus den erhaltenen $\Delta\delta$ -Werten bei der Betrachtung monoalkylsubstituierter Nitroalkene mit trans-ständigen Wasserstoffatomen und cyclischer Nitroolefine hervor. Die Kernresonanzspektren von 2-Nitroalkenen(1) und dialkylsubstituierten Nitroolefinen mit geminalen und β -cis- bzw. β -trans-ständigen Alkylgruppen lassen einen stärkeren Einfluß der NO_2 -Gruppe auf cis-Wasserstoffatome gegenüber trans-Protonen deutlich erkennen.

Ein direkter Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte von geminalen mit β -trans-Wasserstoffatomen ist nicht möglich, da im Verlaufe dieser Arbeit keine cis-substituierten Nitroolefine



erhalten wurden.

d) Inkrementberechnungen für die Nitromethylgruppe

In Analogie zu den konjugierten Nitroolefinen ist der Versuch unternommen worden, auch für dekonjugierte Nitroverbindungen mit einer Nitromethylgruppe die Inkremente für diesen Substituenten zu berechnen:

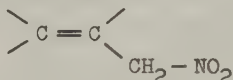
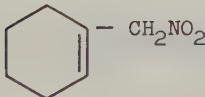
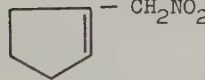


Tabelle 7 Inkremente der Nitromethylgruppe in verschiedenen substituierten dekonjugierten aliphatischen und cyclischen Nitroalkenen.

Verb.	Formel	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
<u>3</u>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array}$	-	-	0.19
<u>4</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array}$	-	0.27	-

Verb.	Formel	Z _{gem}	Z _{cis}	Z _{trans}
<u>5</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array}$	0.74	0.07	-
<u>8</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}_2\text{N} - \text{CH}_2 \quad \quad \text{H} \end{array}$	-	0.18	0.12
<u>34</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \quad \quad \text{H} \end{array}$	-	0.16	0.10
<u>38</u>		-	0.17	-
<u>39</u>		-	0.14	-
234)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array}$	0.85	0.10	0.10

Verb.	Formel	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
235)	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array} $	-	0.15	0.09
279)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array} $	0.87	0.20	-
279)	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array} $	-	0.21	0.15

Die Mittelwerte der Verschiebungsinkremente für die Nitro-methylgruppe betragen:

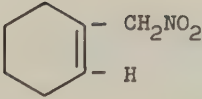
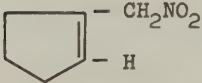
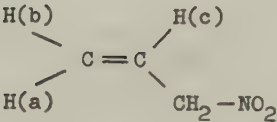
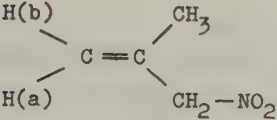
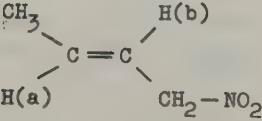
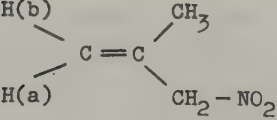
$$Z_{\text{gem}} = 0.82 \text{ ppm}$$

$$Z_{\text{cis}} = 0.17 \text{ ppm}$$

$$Z_{\text{trans}} = 0.13 \text{ ppm}$$

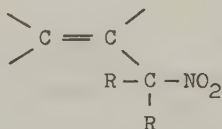
Tabelle 8 Vergleich von gefundenen und berechneten chemischen Verschiebungen bei dekonjugierten Nitroolefinen mit einer Nitromethylgruppe.

Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
<u>3</u>	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array} $	H	5.67	5.61	+ 0.06
<u>4</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array} $	H	5.69	5.59	+ 0.10
<u>5</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{H(b)} \\ \diagup \end{array} \\ \quad \quad \diagdown \\ \text{H(a)} \quad \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \end{array} $	H(a) H(b)	5.77 5.77	5.87 5.85	- 0.10 - 0.08
<u>8</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \quad \quad \text{H(b)} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{O}_2\text{N} - \text{CH}_2 \quad \text{H(a)} \end{array} $	H(a) H(b)	5.15 5.15	5.14 5.16	+ 0.01 - 0.01
<u>34</u>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H(b)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{NO}_2 \quad \text{H(a)} \end{array} $	H(a) H(b)	5.125 5.125	5.14 5.16	- 0.015 - 0.035

Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
38		H	5.83	5.83	0
39		H	5.80	5.83	- 0.03
234)		H(a) H(b) H(c)	5.35 5.35 6.10	5.42 5.38 6.07	- 0.07 - 0.03 + 0.03
235)		H(a) H(b)	5.12 5.12	5.14 5.16	- 0.02 - 0.04
279)		H(a) H(b)	5.90 5.90	5.87 5.85	+ 0.03 + 0.05
279)		H(a) H(b)	5.18 5.18	5.14 5.16	+ 0.04 + 0.02

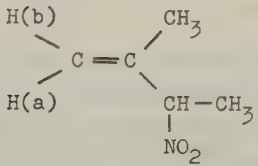
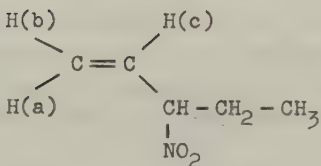
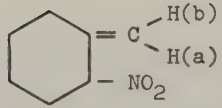
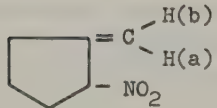
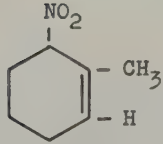
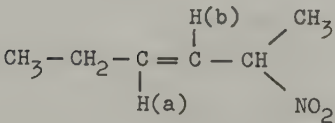
Die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Größen sind sehr gering. Die Maximaldifferenz beträgt 0.1 ppm, durchschnittlich werden jedoch nur Änderungen um 0.04 ppm gefunden, so daß die Inkremente der Nitromethylgruppe gut geeignet sind, Schlüsse auf die Struktur neuer β,γ -ungesättigter Nitroolefine zuzulassen.

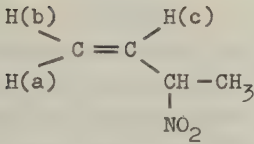
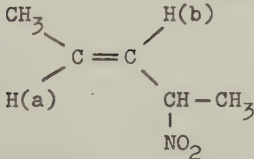
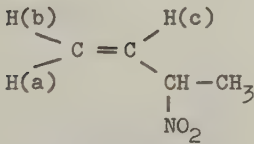
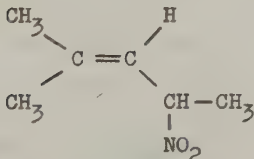
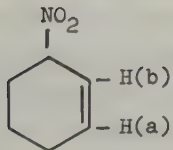
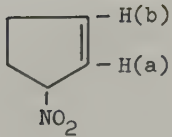
Berechnet man bei dekonjugierten Nitroolefinen die Lage von Protonenresonanzsignalen nach der Formel von U.E. Matter et al. mit den gefundenen Abschirmungsinkrementen der Nitromethylgruppe, so zeigt der Vergleich zwischen den in Tabelle 9 berechneten und gefundenen Werten, daß die Verschiebungsinkremente der Nitromethylgruppe auch ganz allgemein auf Nitroalkylreste übertragen werden können. Die Abweichungen der experimentell beobachteten von den berechneten Werten liegen mit einer Ausnahme in vertretbaren Grenzen, so daß sich auch für den allgemeinen Fall



brauchbare Vorhersagen über die chemischen Verschiebungen von Vinylprotonen nicht konjugierter aliphatischer und cyclischer Nitroalkene machen lassen.

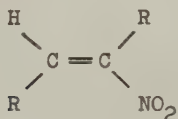
Tabelle 9 Vergleich von gefundenen und berechneten chemischen Verschiebungen bei dekonjugierten Nitroolefinen.

Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
<u>2</u>		H(a) H(b)	5.08 5.08	5.14 5.16	- 0.06 - 0.08
<u>36</u>		H(a) H(b) H(c)	5.40 5.18 6.05	5.42 5.38 6.07	- 0.02 - 0.20 - 0.02
<u>40</u>		H(a) H(b)	4.96 4.80	5.14 5.13	- 0.18 - 0.33
<u>41</u>		H(a) H(b)	5.30 5.15	5.14 5.13	+ 0.16 + 0.02
<u>47</u>		H	5.75	5.85	- 0.10
<u>23a</u>		H(a) H(b)	5.90 5.65	5.87 5.85	+ 0.03 - 0.20

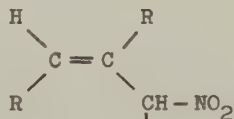
Verb.	Formel	Proton	gef.	ber.	Abweich. $\Delta\delta$ in ppm
296)		H(a) H(b) H(c)	5.66 5.66 6.24	5.42 5.38 6.07	+ 0.24 + 0.28 + 0.17
279)		H(a) H(b)	5.87 5.66	5.87 5.85	0 - 0.19
279)		H(a) H(b) H(c)	5.45 5.43 6.16	5.42 5.38 6.07	+ 0.03 + 0.05 + 0.09
279)		H	5.15	5.57	- 0.42
95)		H(a) H(b)	6.0 6.0	6.07 5.79	- 0.07 + 0.21
95)		H(a) H(b)	6.1 6.1	5.79 6.07	+ 0.31 + 0.03

e) Einfluß der Nitrogruppe auf die chemische Verschiebung olefinischer Protonen in dekonjugierten Nitroolefinen.

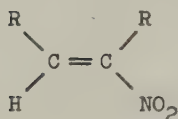
Wie nicht anders zu erwarten, ist der Einfluß der dekonjugierten Nitrogruppe auf olefinische Wasserstoffatome und Alkylprotonen im Vergleich mit konjugierten Systemen stark abgeschwächt. Die olefinischen Protonen sind in dekonjugierten Nitroolefinen gegenüber konjugierten Nitrosystemen durchwegs nach höherem Feld verschoben.



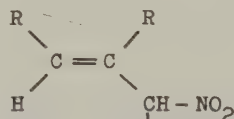
ca. 5.6 ppm



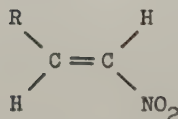
5.67 - 5.69 ppm



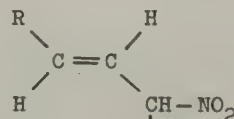
6.75 - 7.1 ppm



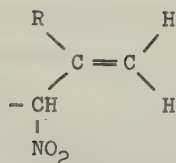
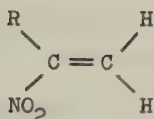
5.67 - 5.69 ppm



cis-H-Atome: 7.13 - 7.19 ppm
geminale H-Atome: 6.8 - 6.95 ppm



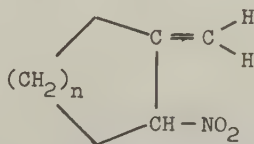
Keine klare Auflösung der olef. Resonanzsignale zu erkennen: ca. 5.77 ppm



trans-H-Atome: 5.4 - 5.5 ppm

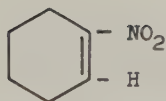
cis-H-Atome: 6.2 - 6.3 ppm

Keine klare Auflösung der
olef. Resonanzsignale zu
erkennen: 5.08 - 5.15 ppm

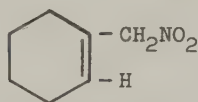


n = 1 5.15 - 5.30 ppm

n = 2 4.82 - 4.98 ppm



7.18 ppm



5.83 ppm

Der Vergleich mit analog substituierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen zeigt zwar eine Beeinflussung von geminalen-, cis- und trans-ständigen Wasserstoffatomen, die gefundenen $\Delta\delta$ -Werte lassen aber einen wesentlich geringeren Einfluß der Nitrogruppe bei dekonjugierten Nitro-Systemen deutlich erkennen:

$$\Delta\delta_{\text{gem}} = 0.76 - 0.82 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{cis}} = 0.10 - 0.50 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{trans}} = 0.13 - 0.47 \text{ ppm}$$

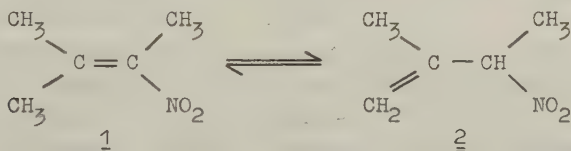
Auch in nichtkonjugierten Nitroolefinen weisen die geminalen Protonen wiederum die stärksten Abweichungen auf.

Die Auswirkung auf Alkylreste ist recht gering, man findet eine Beeinflussung in der Größenordnung von ca. 0.1 ppm. Sehr lagekonstant sind bei aliphatischen und cyclischen Nitroolefinen die Banden der Methylenprotonen der Nitromethylgruppe zwischen 4.7 und 4.9 ppm.

IV. Basenkatalysierte Isomerisierung von 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 und 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2

1) Das Tautomeriegleichgewicht

In Gegenwart organischer Basen geht 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 reversibel in 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 über.



Das Gleichgewicht zwischen 1 und 2 ist bei Raumtemperatur (20° - 22°C) in Substanz mit 2 % Triäthylamin als Katalysator eingestellt worden. Die bei der Tautomerisierung erhaltenen Endgleichgewichte stimmen gut mit den von G. Hesse, R. Hatz und H. König ²³⁵⁾ angegebenen Werten überein.

Tabelle 10 Isomerisierung von 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 in Substanz mit 2 Vol.% Triäthylamin (Mittelwerte aus mehreren Messungen).

Zeit in Stunden	% dekonj. Form <u>2</u>	% konj. Form <u>1</u>
0	0	100
0.41	4.5	95.5
1.33	11.2	88.8
2	16.5	83.5
3	20.9	79.1
4.5	26.3	73.7
12.5	32.8	67.2
23.75	33.0	67.0
48	33.3	66.7
72	33.4	66.6
96	33.4	66.6

Im Gleichgewicht sind bei Raumtemperatur 33.4 % 3-Nitro-2-methylbuten(1) und 66.6 % 2-Nitro-3-methylbuten(2) vorhanden.

Tabelle 11 Isomerisierung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 in Substanz mit 2 Vol.% Triäthylamin (Mittelwerte aus mehreren Messungen).

Zeit in Stunden	% dekonj. Form <u>2</u>	% konj. Form <u>1</u>
0	100	0
0.167	98.2	1.8
1	87.0	13.0
1.583	82.9	17.1
2.75	74.2	25.8
4	69.1	30.9
12	43.5	56.5
23.25	34.7	65.3
26.5	34.4	65.6
48	33.9	66.1
72	33.5	66.5
96	33.5	66.5

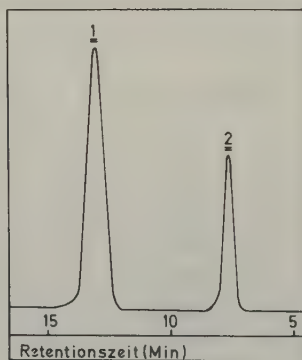


Abb. 44 Isomerisierung von 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 zu 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 nach ca. 4 1/2 Stunden in Substanz bei Raumtemperatur.

Das Gleichgewicht zwischen 1 und 2 wird, ausgehend von den beiden reinen Isomeren, eingestellt und durch mehrere Messungen in genügendem zeitlichem Abstand gaschromatographisch kontrolliert. Die Gleichgewichtswerte sind unabhängig von der Art des Katalysators und der Katalysatorkonzentration. Dagegen hängt die Isomerisierungsgeschwindigkeit von der Art des als Katalysator verwendeten Amins und der Katalysatorkonzentration ab.

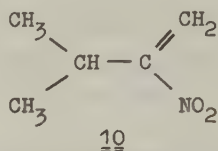
Eine Isomerisierung mit Dimethylanilin führt bei 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 und 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 in Substanz bei Raumtemperatur zu gleichen Endwerten, die Einstellung des Gleichgewichts vollzieht sich aber wesentlich langsamer.

Tabelle 12 Einstellung des Tautomerengleichgewichts von 1 und 2 in Substanz bei Raumtemperatur (20° - 22°C) mit 5 Vol.% Dimethylanilin als Katalysator.

Zeit in Tagen	% dekonj. Form <u>2</u>	% konj. Form <u>1</u>
0	100	0
4	84.3	15.7
8	80.1	19.9
14	76.5	23.5
56	33.6	66.4

Als Ursache können einerseits die schwächere Basizität von Dimethylanilin, andererseits aber auch sterische Effekte, bedingt durch einen erschwerten Angriff der voluminöseren Base, in Erwägung gezogen werden.

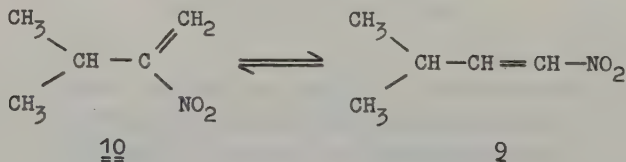
Auffallend war das Fehlen von 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10, d.h. der zweiten konjugierten Form mit der Doppelbindung in α, β' -Stellung zur Nitrogruppe.



Diese Tatsache steht allerdings mit dem überraschenden Befund von U. Dutt ¹⁰³⁾ im Einklang, daß auch bei α, β -ungesättigten Ketonen das entsprechende Isomere im Tautomeriegleichgewicht nie aufzufinden ist.

Zur Isomerisierung sind die reinen Tautomeren in Substanz und in zahlreichen Lösungsmitteln den verschiedensten Reaktionsbedingungen unterworfen worden. Stärkere Basen, Temperatursteigerung und höhere Katalysatorkonzentrationen bestätigen jedoch nur unsere bisherigen Befunde. Eine Wanderung der Doppelbindung aus der α, β - in die α, β' -Stellung scheint bei Nitroolefinen also grundsätzlich nicht möglich zu sein, eine Tatsache, die durch Untersuchung zahlreicher weiterer alkylsubstituierter Nitroolefine in den verschiedensten Reaktionsmedien und unter den verschiedensten Bedingungen immer wieder volle Bestätigung fand.

Auf unabhängigem Wege erhaltenes 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10 gibt mit Basen weder 1 noch 2, sondern erleidet eine Umlagerung, die schon V. Jäger ²³⁴⁾ in seiner Arbeit über die Gleichgewichtseinstellung zwischen den vier isomeren Nitropropenen zum ersten Mal beschreibt.

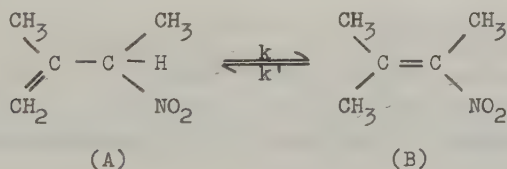


Diese neuartige 1,2-Nitrogruppenverschiebung läßt sich verallgemeinern. Konjugierte 1-Nitroolefine mit zur Nitrogruppe β -cis-ständigem Wasserstoffatom lagern sich unter dem Einfluß von Basen in 2-Nitroolefine um. Weitere Umlagerungsbeispiele und Beiträge zum Mechanismus dieser Reaktion finden sich in Kapitel VI.

2) Kinetik der Isomerisierung

Unter der Annahme, daß die durchgeführte Isomerisierung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 zu einem dynamischen Gleichgewicht führt und sich deshalb wie eine reversible Reaktion erster Ordnung verhält, kann man folgende Aussagen über die zeitlichen Konzentrationsänderungen eines der Tautomeren machen ^{297) 298)}.

Für das System



mit A_0 als Anfangskonzentration gilt, wenn man die Abnahme von A verfolgt

$$-\frac{dA}{dt} = kA - k' \cdot (A_0 - A) \quad (1)$$

Die Lösung wird erleichtert, wenn man die Reaktion bis zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration A_e beobachtet. Mit der Erreichung des Gleichgewichts wird der Umsatz Null.

$$-\frac{dA}{dt} = 0 = kA - k' \cdot (A_0 - A_e)$$

$$k' = k \frac{A_e}{A_0 - A_e}$$

Durch Einsetzen in (1) erhält man

$$\begin{aligned} - \frac{dA}{dt} &= kA - k \frac{A_e (A_0 - A)}{A_0 - A_e} \\ &= k \frac{A_0 (A - A_e)}{A_0 - A_e} \end{aligned}$$

Die Integration ergibt

$$kt = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \ln \frac{A_0 - A_e}{A - A_e} \quad (2)$$

Die Umformung von (1) und (2) liefert

$$(k + k') t = \ln \frac{A_0 - A_e}{A - A_e} \quad (3)$$

Die Gleichung (3) zeigt, daß die Annäherung an den Gleichgewichtszustand ein Vorgang erster Ordnung ist, bei dem als effektive Geschwindigkeitskonstante die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion und der Rückreaktion auftritt.

Die Isomerisierung stellt also bei konstanter Katalysatorkonzentration eine reversible Reaktion erster Ordnung dar und läßt sich durch die Gleichung (3) beschreiben. Den Beweis er-

hält man, wenn der Ausdruck $\log \frac{A_0 - A_e}{A - A_e}$ gegen die Zeit

aufgetragen wird. Ist die vermutete Reaktionsordnung erfüllt, so muß sich eine Gerade ergeben, was durch Abb. 45 bestätigt wird.

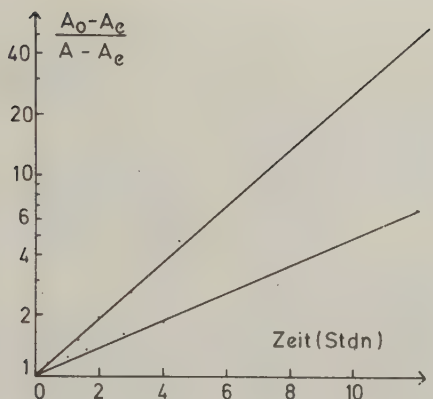


Abb. 45 Abhängigkeit des Ausdrucks $\log \frac{A_0 - A_e}{A - A_e}$ von
der Zeit bei 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2
und 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1

Die Werte sind den Tabellen 13 und 14 entnommen.

Tabelle 13

Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der Isomerisierung, ausgehend von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2, bei 21°C in Substanz; Katalysator 2 Vol.% Triäthylamin

Zeit in Stunden	% <u>2</u>	% <u>1</u>	$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
0	100	0	1	0
0.167	98.2	1.8	1.027	0.165
1	87.0	13.0	1.24	0.216
1.583	82.9	17.1	1.348	0.190
2.75	74.2	25.8	1.63	0.177
4	69.1	30.9	1.87	0.157
12	43.5	56.5	6.65	0.158
23.25	34.7	65.3	55.5	0.173
26.5	34.4	65.6	73.9	0.162

Tabelle 14

Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der Isomerisierung, ausgehend von 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1, bei 21°C in Substanz; Katalysator 2 Vol.% Triäthylamin

Zeit in Stunden	% <u>2</u>	% <u>1</u>	$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
0	0	100	1	0
0.41	4.5	95.5	1.15	0.342
1.33	11.2	88.8	1.5	0.304
2	16.5	83.5	1.975	0.34
3	20.9	79.1	2.67	0.327
4.5	26.3	73.7	4.7	0.344
12.5	32.8	67.2	55.6	0.321

Einen weiteren Beweis liefern die Berechnungen von $k + k'$ aus den Einzelwerten der Isomerisierung auf Grund von Gleichung (3), die ebenfalls in Tabelle 13 und 14 zusammengestellt sind. Die Werte für $k + k'$ erweisen sich während der gesamten Isomerisierung als relativ konstant. Das bedeutet aber, daß die Isomerisierung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 tatsächlich wie eine reversible Reaktion erster Ordnung verläuft.

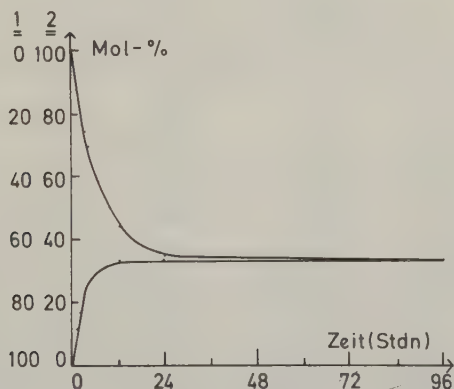


Abb. 46 Einstellung des Tautomeriegleichgewichts zwischen 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 in Substanz bei 21°C mit 2 Vol.% Triäthylamin als Katalysator.

3) Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts

Zusätzlich ist vom System 1 und 2 die Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichts in einem polaren und einem unpolaren Lösungsmittel untersucht worden.

Tabelle 15

Gleichgewichtseinstellung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 in 10 %iger Methanol-Lösung bei Raumtemperatur (20° - 22°C). Katalysator: 5 Vol.% Triäthylamin, bezogen auf die eingesetzte Nitroolefinmenge (Mittelwerte aus mehreren Messungen).

Zeit in Stunden	% <u>2</u>	% <u>1</u>	$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
0	100	0	1	0
10	66.8	33.2	2.19	0.0785
19.75	51.6	48.4	4.84	0.080
23.25	48.4	51.6	6.5	0.0805
43	42.0	58.0	20.3	0.07
70	39.4	60.6	152	0.072
93.5	39.2	60.8		
110	38.9	61.1		

Im Endgleichgewicht sind 39.0 % 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und 61.0 % 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 vorhanden.

Tabelle 16

Gleichgewichtseinstellung von 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 in 10 %iger Methanol-Lösung bei Raumtemperatur (20° - 22°C). Katalysator: 5 Vol.% Triäthylamin, bezogen auf die eingesetzte Nitroolefinmenge (Mittelwerte aus mehreren Messungen).

Zeit in Stunden	% <u>2</u>	% <u>1</u>	$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
0	0	100	1	0
10.5	13.7	86.3	1.54	0.0412
21	19.8	80.2	2.03	0.0337
23	23.9	76.1	2.58	0.0412
43.5	33.5	66.5	7.1	0.045
70	37.0	63.0	19.5	0.0424
94	38.3	61.7	55.7	0.0427
110	39.0	61.0		

Im Endgleichgewicht sind 39.0 % 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und 61.0 % 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 vorhanden.

Tabelle 17

Gleichgewichtseinstellung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 in 10 %iger Pentan-Lösung bei Raumtemperatur (20° - 22°C) mit 5 Vol.% Triäthylamin als Katalysator, bezogen auf die eingesetzte Nitroolefinmenge (Mittelwerte aus verschiedenen Messungen).

Zeit in Tagen	% <u>2</u>	% <u>1</u>	$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
0	100	0	1	0
0.85	94.2	5.8	1.1	0.114
1	90.5	9.5	1.18	0.165
1.865	82.5	17.5	1.4	0.180
3	77.5	22.5	1.58	0.152
3.94	66.5	33.5	2.2	0.20
7.835	53.8	46.2	4.02	0.177
9.794	49.0	51.0	5.85	0.18
10.79	46.5	53.5	7.7	0.189
13.835	43.0	57.0	13.7	0.172
17	41.0	59.0	24.6	0.188
20	38.5	61.5		
24	38.5	61.5		

Das Tautomeriegleichgewicht besteht zu 38.5 % aus 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und zu 61.5 % aus 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1

Tabelle 18

Gleichgewichtseinstellung von 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 in 10 %iger Pentan-Lösung bei Raumtemperatur (20° - 22°C) mit 5 Vol.% Triäthylamin als Katalysator, bezogen auf die eingesetzte Nitroolefinmenge (Mittelwerte aus verschiedenen Messungen).

Zeit in Tagen	% <u>2</u>	% <u>1</u>	$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
0	0	100	1	0
0.89	2.2	97.8	1.06	0.0665
1	3.5	96.5	1.1	0.0942
1.835	8.0	92.0	1.26	0.126
3	10.6	89.4	1.38	0.107
3.94	16.0	84.0	1.72	0.138
7.855	24.8	75.2	2.84	0.133
9.792	29.0	71.0	4.12	0.145
10.792	30.5	69.5	4.92	0.147
13.835	33.0	67.0	7.22	0.143
17	35.5	64.5	13.7	0.154
20	36.7	63.3	24.0	0.159
24	38.3	61.7		

Das Tautomeriegleichgewicht besteht zu 38.3 % aus 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und zu 61.7 % aus 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1

Die Ergebnisse der vorstehenden Tabellen sind mit 10 %igen Nitroolefinlösungen und 5 Vol. % Triäthylamin als Katalysator bei Raumtemperatur (20° - 22°C) erzielt worden. Das Gleichgewicht wird wiederum von beiden Tautomeren aus eingestellt. Der Lösungsmiteleinfluß auf die Gleichgewichtslage beruht auf der Fähigkeit des Lösungsmittels zur unterschiedlichen Solvation der Moleküle. Die gefundenen Gleichgewichtswerte in Methanol und Pentan liegen nach obigen Tabellen nah beisammen, unterscheiden sich jedoch von den gemessenen Werten in Substanz jeweils um ca. 5 % (siehe Tab. 10 und 11). Die Lösungsmittelabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichts ist also relativ gering, bemerkenswert ist aber die überaus unterschiedliche Tautomerisierungsgeschwindigkeit. Trägt man die Ausdrücke

$\log \frac{A_0 - A_e}{A - A_e}$ gegen die Zeit auf, so erhält man Geraden,

was wiederum für eine reversible Reaktion erster Ordnung spricht.

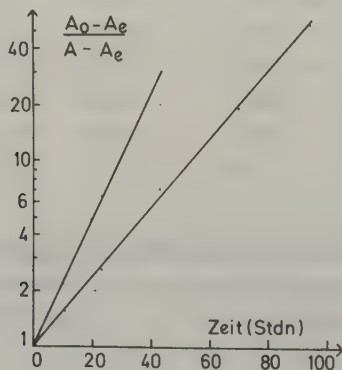


Abb. 47 Abhängigkeit des Ausdrucks $\log \frac{A_0 - A_e}{A - A_e}$ von

der Zeit bei 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und
2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 in Methanol.

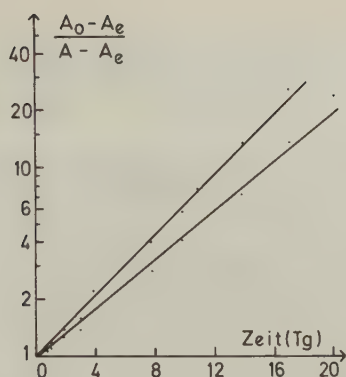


Abb. 48 Abhängigkeit des Ausdrucks $\log \frac{A_0 - A_e}{A - A_e}$ von
der Zeit bei 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 und
2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 in Pentan.

Während die Endgleichgewichtswerte in Methanol, von beiden Nitroolefinen ausgehend, bereits nach 90 Stunden erreicht sind, konnte das Tautomeriegleichgewicht im unpolaren Pentan erst nach etwa 20 Tagen beobachtet werden.

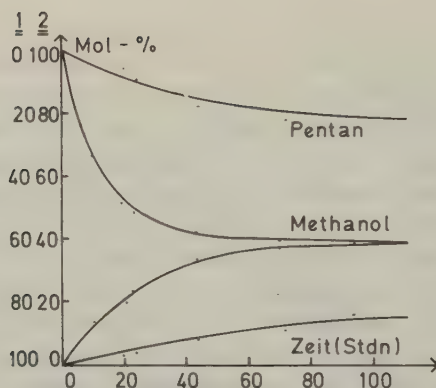


Abb. 49 Unterschiedliche Tautomerisierungsgeschwindigkeit von 3-Nitro-2-methylbuten(1) $\underline{\underline{2}}$ und 2-Nitro-3-methylbuten(2) $\underline{\underline{1}}$ in Methanol bzw. Pentan bei Raumtemperatur ($20^{\circ} - 22^{\circ}\text{C}$) mit 5 Vol.% Triäthylamin als Katalysator.

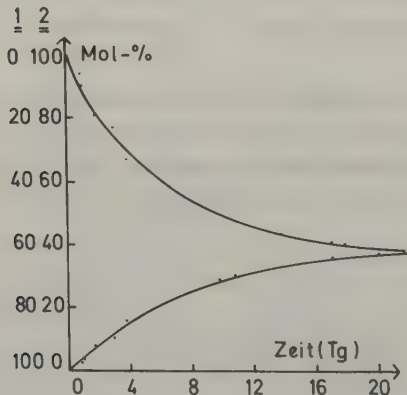
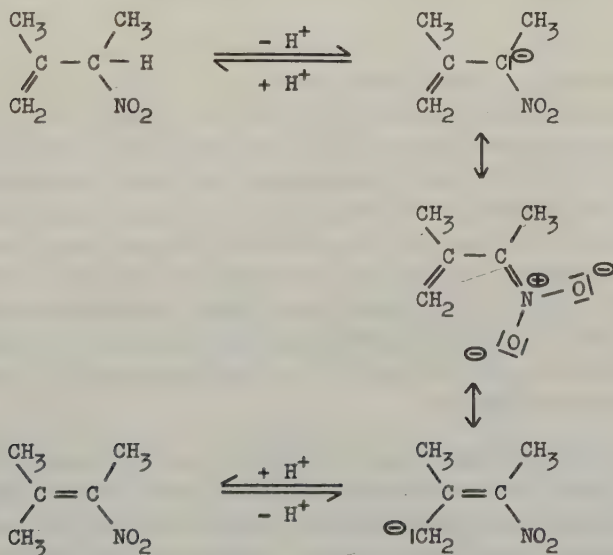


Abb. 50 Zeitlicher Ablauf der Isomerisierung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) $\underline{\underline{2}}$ und 2-Nitro-3-methylbuten(2) $\underline{\underline{1}}$ in Pentan bei Raumtemperatur ($20^{\circ} - 22^{\circ}\text{C}$) mit 5 Vol.% Triäthylamin als Katalysator.

4) Kurze Diskussion des Mechanismus der Dreikohlenstofftautomerie bei Nitroolefinen.

Die Tatsache des rascheren zeitlichen Ablaufs der Isomerisierung im polareren Lösungsmittel stützt den ionischen Reaktionsmechanismus, der kurz diskutiert werden soll.

Bereits im Jahre 1926 entwickelte C.K. Ingold ²⁹⁹⁾ einen Mechanismus für die Umwandlung von Dreikohlenstofftautomeren unter der Einwirkung starker Basen. Durch eine Anzahl von Arbeiten mit α,β -ungesättigten Estern, Nitrilen und Ketonen ^{248) 291) 300) 301)} ist der nun folgende Mechanismus gestützt und ausgebaut worden:



Die Deprotonisierung durch die Base führt zu einem resonanzstabilisierten Anion, das durch Wiederanlagerung eines Protons eine der beiden tautomeren Formen zurückbildet. Dieser ionische Mechanismus wird durch den überaus raschen Ablauf der Isomerisierung in polaren Lösungsmitteln gestützt.

V. 1.3-Nitroallylumlagerungen

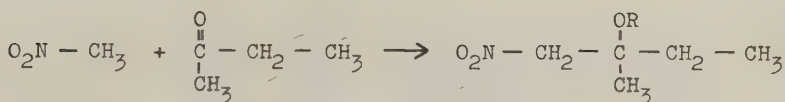
Unter einer Allylumlagerung versteht man ganz allgemein die Verschiebung einer Doppelbindung, wobei sich der neu eingetretene Substituent um zwei Kohlenstoffatome von der Stelle entfernt befindet, die ursprünglich von der austretenden Gruppe besetzt war. Eine Übersicht über Allylumlagerungen geben J.R. Wolfe und W.G. Young ³⁰²⁾, die über Umlagerungen von Allylalkoholen, Allyläthern, Allylhalogeniden, Phenylallylestern und allylischen Grignardverbindungen berichten. Über die Allylumlagerung ungesättigter Amine liegt eine Veröffentlichung von D. Semnov und Mitarbeitern ³⁰³⁾ vor.

1) Gleichgewichtseinstellung durch Erhitzen

Der erste Hinweis auf eine Nitroallylumlagerung tritt bei der Synthese von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 aus dem entsprechenden β -Nitroalkohol mit Phosphorpentoxid auf. Neben den zu erwartenden konjugierten und dekonjugierten Isomeren 1 und 2 treten bei der Überprüfung der Reaktionsprodukte im Gaschromatogramm zu über 60 % zwei neue isomere Nitroolefine auf. Es kann gezeigt werden, daß die entstandenen cis-trans-Isomeren trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 und cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 4 unter den gewählten Reaktionsbedingungen direkt durch Allylumlagerung aus dem primär in der Reaktionsmischung gebildeten 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 hervorgegangen sein müssen.

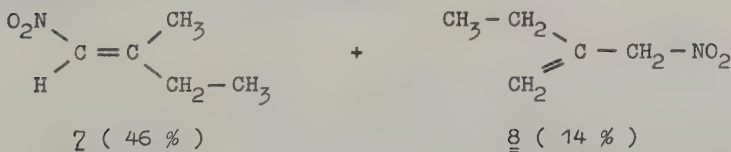
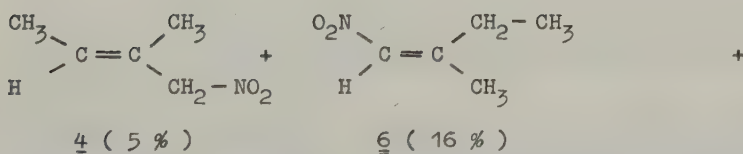
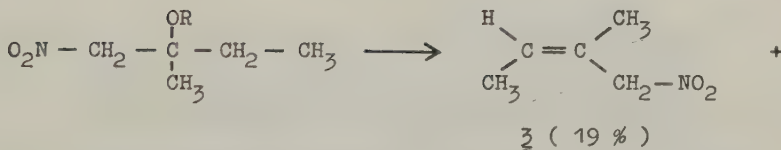
Eine unabhängige Synthese aus Butanon und Nitromethan ³⁸⁾ führt über 1-Nitro-2-methylbutanol(2) sowie dessen Acetat zu fünf isomeren Nitroolefinen, die durch Destillation und präparative Gaschromatographie getrennt werden konnten. Unter ihnen befinden sich auch 3 und 4. Die gaschromatographischen Retentionszeiten, Kernresonanz-, IR- und UV-Spektren stimmen vollkommen mit den bei der thermischen Behandlung von 2 isolierten Nitroolefinen überein.

Bei der basenkatalysierten Essigsäureabspaltung aus dem β -Nitroalkylacetat kommen sämtliche Eliminierungsrichtungen zum Zuge. Die Zuordnung der drei anderen isomeren Nitromethylbutene 6, 7 und 8 erfolgt durch die Molekülspektroskopie.



R = H 1-Nitro-2-methylbutanol(2)

R = COCH₃ 1-Nitro-2-methylbutyl-2-acetat



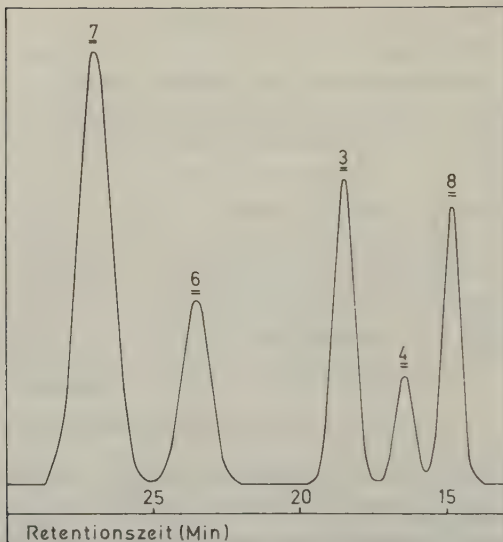
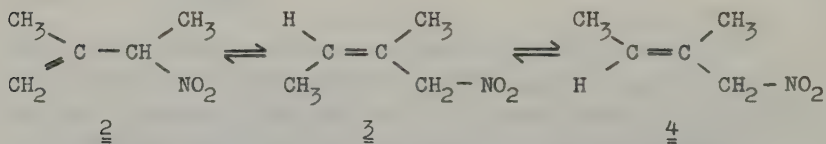


Abb. 51 Isomere Nitroolefine aus 1-Nitro-2-methylbutyl-2-acetat.

Erhitzt man 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 für sich oder in Lösung auf Temperaturen über 100°C, so geht es zu ca. 75 % in trans- und cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 und 4 über.



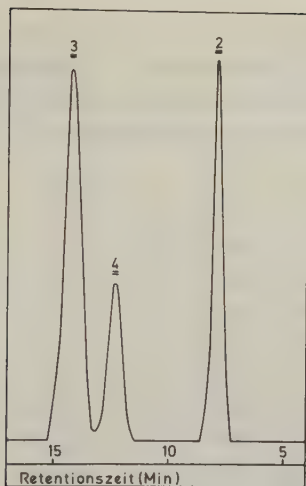


Abb. 52 Thermische Isomerisierung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 zu trans- und cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 und 4 nach ca. 75 Minuten bei 140°C.

Die 1.3-Verschiebung der Nitrogruppe ist reversibel. Es handelt sich dabei um eine radikalische Allylumlagerung, katalysiert durch Stickstoffdioxid, das durch spurenweise Zersetzung gebildet wird. Auch andere Radikalbildner können diese Umlagerung auslösen.

Beim Erhitzen der reinen Isomeren 2, 3 und 4 auf über 100°C erhält man in engen Grenzen immer das gleiche Gemisch aller drei Stoffe. Die gute Übereinstimmung der Gleichgewichtswerte veranschaulichen folgende Tabellen:

Tabelle 19 Thermische Umlagerung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 in Substanz. Temperatur 140°C. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte aus mehreren Messungen dar.

Zeit in Minuten	% <u>2</u>	% <u>3</u>	% <u>4</u>
0	100	0	0
15	100	0	0
30	98.5	1.0	0.5
45	98.4	1.1	0.5
55	95.6	2.8	1.6
60	29.0	53.0	18.0
75	29.0	53.0	18.0
160	26.5	55.5	18.0

Das Endgleichgewicht besteht zu 26.5 % aus 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2, 55.5 % trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 und 18.0 % cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 4

Tabelle 20 Thermische Umlagerung von trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 in Substanz. Temperatur 140°C. Die aufgeführten Zahlen stellen Mittelwerte aus mehreren Messungen dar.

Zeit in Minuten	% <u>2</u>	% <u>3</u>	% <u>4</u>
0	0	100	0
15	1.3	98.0	0.7
25	2.0	95.8	2.2
30	2.7	94.3	3.0
40	6.9	88.6	4.5
51	8.2	86.5	5.3
55	26.0	56.6	17.4
90	25.0	58.0	17.0
180	26.8	55.0	18.2

Das Endgleichgewicht besteht zu 26.8 % aus 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2, 55.0 % trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 und 18.2 % cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 4

Tabelle 21 Thermische Umlagerung von cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 4 in Substanz. Temperatur 140°C. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte aus mehreren Messungen dar.

Zeit in Minuten	% <u>2</u>	% <u>3</u>	% <u>4</u>
0	0	0	100
15	0.8	1.2	98.0
30	1.8	2.2	96.0
40	2.5	5.3	92.2
50	4.5	6.7	88.8
56	7.2	9.8	83.0
60	25.5	55.5	19.0
90	26.0	56.0	18.0
160	26.5	55.5	18.0

Das Endgleichgewicht besteht zu 26.5 % aus 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2, 55.5 % trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 und 18.0 % cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 4

Unterhalb 100°C ist keine Umlagerung zu beobachten. Die Gleichgewichtslage hängt von der Temperatur und in geringerem Maße auch vom Lösungsmittel ab. Die Umlagerung in siedendem Toluol zeigt folgende Gleichgewichtswerte (Mittelwerte aus mehreren Messungen):

Temperatur	Lösungsmittel	Gleichgewichtsanteil %		
		<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
110°C	Toluol	30.0 ± 1	50.5 ± 1	19.5 ± 1

Durch das gleichzeitige Auftreten von Umlagerung und cis-trans-Isomerie wird der kinetische Ablauf der Isomerisierung relativ kompliziert. Daher soll keine Reaktionsordnung ermittelt, sondern nur an Hand von Diagrammen der zeitliche Ablauf der thermischen Isomerisierung veranschaulicht werden.

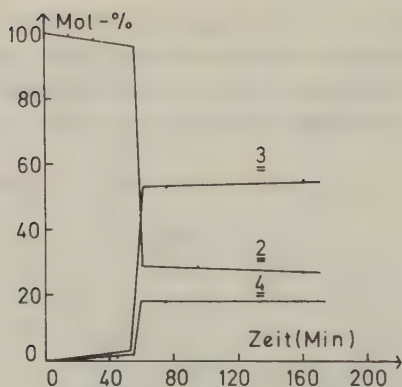


Abb. 53 Zeitlicher Ablauf der thermischen Umlagerung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2. Temperatur 140°C.

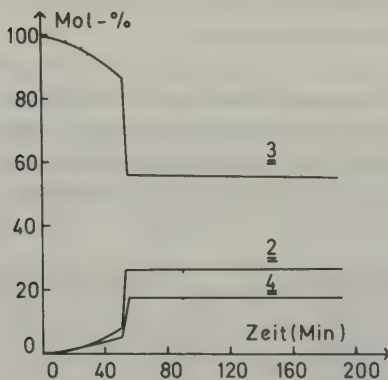


Abb. 54 Zeitlicher Ablauf der thermischen Umlagerung von trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3. Temperatur 140°C.

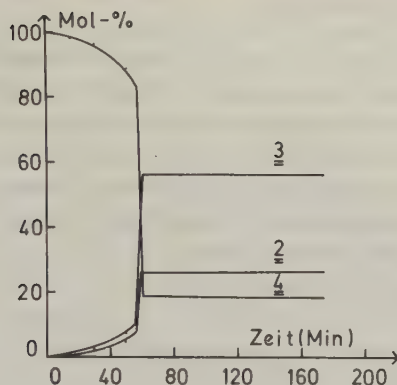
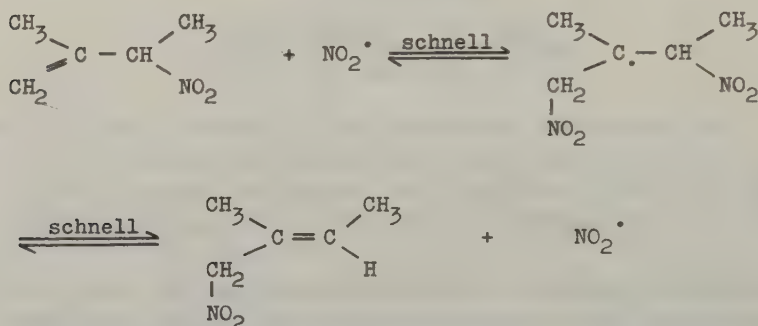


Abb. 55 Zeitlicher Ablauf der thermischen Umlagerung von cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 4. Temperatur 140°C.

Der zeitliche Ablauf der Umlagerungsreaktion ist dabei sehr merkwürdig. Nach einer Induktionsperiode von ca. 50 Minuten, in der nur wenige Prozent der tautomeren Formen entstehen, erhält man unmeßbar rasch den Endwert. Zahlreiche Versuche haben bestätigt, daß die Umlagerung nach einer bestimmten Zeit wirklich spontan einsetzt und dann direkt zum Endgleichgewicht führt.

2) Theoretische Betrachtungen

Aufklärung gibt eine Arbeit von C.A. Burkhard und J.F. Brown ³⁰⁴⁾, die 1964 über zahlreiche Reaktionsprodukte berichten, die bei der Umsetzung von Trimethyläthylen mit Stickoxiden in Tetrachlorkohlenstoff bei 50°C entstehen können. Dabei wurde gefunden, daß bei β -Nitroolefinen eine radikalische Allylumlagerung durch Stickoxide erfolgt, die die Autoren folgendermaßen formulieren:



Läßt man durch die Lösungen unserer Verbindungen 2, 3 oder 4 ein wenig Stickoxide-enthaltende Luft hindurchperlen, die mit einer Hamilton-Spritze aus dem Dampfraum über konzentrierter Salpetersäure entnommen wurde, so ist die Induktionsperiode der Umlagerung sofort aufgehoben und die Tautomerisierung erfolgt bereits bei Raumtemperatur.

Die thermische Umlagerung erklärt sich somit am plausibelsten wie folgt: Durch einen geringen thermischen Zerfall der Nitroverbindungen entsteht Stickstoffdioxid, das die Allylumlagerung auf dem oben formulierten Weg auslöst. Die 1,3-Nitrogruppenverschiebung kann jedoch nicht nur von Stickoxiden, sondern auch von anderen Radikalen ausgelöst werden. So heben die Radikalbildner α, α' -Azoisobuttersäurenitril und Dibenzoylperoxid die Induktionsperiode in siedendem Toluol ebenfalls auf.

Triphenylmethyl oder Jod - ohne und mit gleichzeitiger Bestrahlung durch Mischlicht - sind dagegen nicht imstande, die Umlagerung auszulösen.

Auch der photochemische Versuch, eine Umlagerung der reinen Isomeren in Gegenwart von Silbernitrit, Silbernitrat oder Amylnitrit als Radikalbildner zu bewirken, führt zu keinem positiven Ergebnis. Dabei bleibt jedoch die Frage ungeklärt, ob die bei der Behandlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 Original Hanau erwarteten Stickoxidradikale überhaupt entstanden oder unter unseren Versuchsbedingungen durch Nebenreaktionen sofort verbraucht worden sind. Bei allen Bestrahlungen in Gegenwart von Silberverbindungen war das Reaktionsgefäß nach kurzer Zeit lediglich mit einem Silberspiegel überzogen, die Ausgangsstoffe zeigten keine Veränderung. Photochemische Umlagerungen der Nitroolefine in andere Stoffklassen, die O.L. Chapman, P.G. Cleveland und E.D. Hoganson²¹¹⁾ erkannt haben, sind im Rahmen dieser Arbeit nicht in Erwägung gezogen worden.

Mit Hilfe der Stickstoffdioxid-Katalyse wurde versucht, Gleichgewichtswerte auch für tiefere Temperaturen zu erhalten. Es zeigt sich aber, daß der Katalysator durch Nebenreaktionen bald verbraucht wird, vermutlich durch Anlagerung von Distickstofftetroxid an C=C-Bindungen. Bei wiederholter Zugabe erhält man jedesmal wieder eine Verschiebung der Mengenverhältnisse, aber bevor die Werte konstant werden, nimmt die Gesamtmenge an monomeren Nitroolefinen im Vergleich mit dem Toluol-Peak merklich ab. Die gaschromatographische Auswertung zeigt, ausgehend von 2, bei Raumtemperatur in Toluol folgende Abhängigkeit von der Menge der nitrosen Gase:

	% <u>2</u>	% <u>3</u>	% <u>4</u>
1. Zugabe	87	9	4
2. Zugabe	78	15.5	6.5
3. Zugabe	60	29	11
4. Zugabe	54	34.5	11.5
5. Zugabe	38	45.5	16.5

Wird eine bestimmte Konzentration an nitrosen Gasen überschritten, kann man im Gaschromatogramm bald nur noch Spuren der Nitroolefine erkennen. Noch vor Erreichen der Gleichgewichtslage sind die reinen Monomeren durch Nebenreaktionen verbraucht. Die thermodynamischen Gleichgewichte bei Raumtemperatur können daher nicht bestimmt werden und ebenso ist die Berechnung der Reaktionsenthalpie mit Hilfe der linearen Abhängigkeit der Massenwirkungskonstanten von der reziproken absoluten Temperatur nicht möglich. Der wesentliche Unterschied gegenüber der Bildung von Stickstoffdioxid in situ liegt wohl darin, daß dieses keine Zeit hat, sich zum Distickstofftetroxid zu dimerisieren.

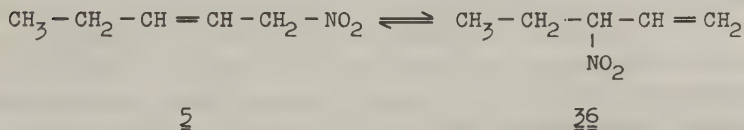
Ein französischer Arbeitskreis ²⁶⁷⁾ informiert 1966 über die thermische Isomerisierung von Nitroolefinen in Lösung. Die Verbindungen werden in verschiedenen Lösungsmitteln 8 Stunden einer Temperatur von 110°C ausgesetzt. Analog durchgeführte Versuche an unseren Nitromethylbutenen konnten jedoch keine Isomerisierung α, β -ungesättigter zu β, γ -ungesättigten Substanzen bewirken.

Erst kürzlich hat die gleiche französische Arbeitsgruppe abermals neue Versuche zur thermischen Umlagerung konjugierter und dekonjugierter Nitroolefine veröffentlicht ²⁶⁸⁾. Unter drastischen Bedingungen in sehr polaren Lösungsmitteln wurde aus 1 ein Umwandlungsprodukt erhalten, dem die Struktur 2 zugeschrieben wird. Von diesem ausgehend ergab sich jedoch eine gänzlich andere Produktverteilung, so daß es sich in keinem Fall um ein reversibles Gleichgewicht handeln kann. Nach unseren Versuchen verlangen die Ergebnisse eine andere Deutung.

Unsere Erklärung der thermischen Isomerisierung als Allylumlagerung wird weiter gestützt durch die Feststellung, daß 2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 keine entsprechende Umlagerung gibt. Erhitzt man 1 einige Stunden in Toluol auf 110°C, so bleibt es unverändert. Die durchgeführten thermischen Isomerisierungen zeigen also, daß das konjugierte Isomere 1, das nach den Ergebnissen der basenkatalysierten Gleichgewichtsein-

stellung vor 2 thermodynamisch begünstigt ist, überhaupt nicht auftritt. Ebenso wenig kann 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10 oder sein Umlagerungsprodukt 9 gefunden werden.

Ein weiteres Beispiel für eine 1,3-Nitroallylumlagerung aliphatischer Nitroolefine stellt die beobachtete Nitrogruppenverschiebung bei 1-Nitropenten(2) 5 dar. Behandelt man 5 bei Raumtemperatur in Substanz mit einer Spur nitroser Gase, so erhält man bereits nach wenigen Minuten ca. 13 % 3-Nitropenten(1) 36 als Umlagerungsprodukt.



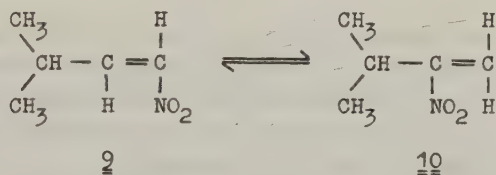
Die beobachtete Umlagerung ist ebenfalls reversibel, echte Gleichgewichtswerte lassen sich aber bei der Behandlung mit nitrosen Gasen auch hier nicht angeben, da eine konstante Produktverteilung vermutlich durch Nebenreaktionen der Stickoxide mit den olefinischen Doppelbindungen verhindert wird.

VI. 1.2-Nitrogruppenverschiebungen

Die neuartige 1.2-Umlagerung von α,β -ungesättigten 1-Nitroolefinen zu ihren strukturisomeren 2-Nitroverbindungen ist zuerst von G. Hesse und V. Jäger²⁹⁴⁾ in einer Arbeit über die Gleichgewichtseinstellung zwischen den vier isomeren Nitropropenen beschrieben worden. Unabhängig hiervon gelangten L. Leseticky und M. Prochazka³⁰⁵⁾ zu Ergebnissen, die damit in guter Übereinstimmung stehen. Da auch 1-Nitro-3-methylbuten(1) 2 diese überraschende Umlagerung zeigt, (siehe Kapitel IV), liegt die Vermutung nahe, daß die neue Umlagerungsreaktion nicht auf spezielle Nitroolefine beschränkt ist. Der allgemeine Geltungsbereich und der Mechanismus der Nitrogruppenwanderung sind untersucht worden. Die Synthese von Nitropenten, Nitrohexenen, Nitroheptenen, Nitromethylbutenen, Nitromethylpentenen und Nitromethylhexenen zeigt, daß auch an verschiedenen substituierten Nitroolefinsystemen unter dem katalytischen Einfluß organischer Basen die 1.2-Umlagerungsreaktion nachgewiesen werden kann. Voraussetzung für diese reversible 1.2-Nitrogruppenwanderung ist allerdings das Vorhandensein eines β -cis-ständigen Wasserstoffatoms zur Nitrogruppe. Die Umlagerung wird NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das durch präparative Gaschromatographie gereinigte Isomere wird in Substanz oder einem geeigneten Lösungsmittel der Isomerisierung mit einer organischen Base unterworfen. Beobachtet man keine Änderung der Zusammensetzung des Gemisches im Gaschromatogramm, so erfolgt Filtration durch mit Phosphorsäure belegtes Kieselgur, wobei der basische Katalysator durch die saure Belegung der Säulenfüllung sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, das Olefingemisch durch präparative Gaschromatographie getrennt und die Strukturen der ungesättigten Nitroverbindungen NMR-spektroskopisch ermittelt. Bei allen Versuchen stimmten die spektroskopischen Daten der bei der 1.2-Umlagerung erhaltenen Verbindungen völlig mit den auf unabhängigem Wege synthetisierten Vergleichspräparaten überein.

- 1) Isomerengleichgewicht zwischen 1-Nitro-3-methylbuten(1) und 2-Nitro-3-methylbuten(1). Lösungsmiteleinfluß und Kinetik.

Am eingehendsten ist das Isomerengleichgewicht zwischen 1-Nitro-3-methylbuten(1) 9 und 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10 untersucht worden. Geometrische Isomere und dekonjugierte Formen treten in Gegenwart von Basen nicht auf.



Das Gleichgewicht der Umlagerung wird mit 1 Vol.% Triäthylamin als Katalysator bei Raumtemperatur (20° - 22°C) in absolutem Äther eingestellt. Die gaschromatographische Analyse ergibt die in Tabelle 22 und 23 aufgeführten Gleichgewichtswerte.

Tabelle 22 Gleichgewichtslage zwischen 9 und 10 bei Raumtemperatur in 20 %iger ätherischer Lösung. 1 Vol.% Triäthylamin als Katalysator, bezogen auf die eingesetzte Nitroolefinmenge (Mittelwerte aus mehreren Messungen)

Zeit in Stunden	Gleichgewichtsanteil %		$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
	<u>9</u>	<u>10</u>		
0	100	0	1	0
5	98.2	1.8	1.17	0.0312
12	96.0	4.0	1.47	0.0322
20	94.0	6.0	1.92	0.0326
23	93.5	6.5	2.08	0.0320
28	92.7	7.3	2.4	0.0314

Zeit in Stunden	Gleichgewichtsanteil %		$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
	<u>9</u>	<u>10</u>		
32	92.9	8.0	2.78	0.0320
52	89.8	10.2	5.44	0.0326
90	88.2	11.8	17.9	0.0320
120	87.5	12.5		
140	87.5	12.5		

Tabelle 23 Gleichgewichtslage zwischen 10 und 9 bei Raumtemperatur in 20 %iger ätherischer Lösung.
1 Vol.% Triäthylamin als Katalysator, bezogen auf die eingesetzte Nitroolefinmenge (Mittelwerte aus mehreren Messungen)

Zeit in Stunden	Gleichgewichtsanteil %		$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	k + k'
	<u>10</u>	<u>9</u>		
0	100	0	1	0
5	84.0	16.0	1.22	0.0405
10	70.0	30.0	1.52	0.0418
18	56.2	43.8	2.0	0.0386
25	43.4	56.6	2.84	0.0416
35	33.3	66.7	4.2	0.0410
45	25.0	75.0	7.0	0.0432
60	20.2	79.8	11.4	0.0405
75	17.1	82.9	19.0	0.0394
95	14.0	86.0	58.4	0.0426
110	12.5	87.5		
150	12.5	87.5		

Das Endgleichgewicht besteht zu 87.5 % aus 9 und 12.5 % aus 10.

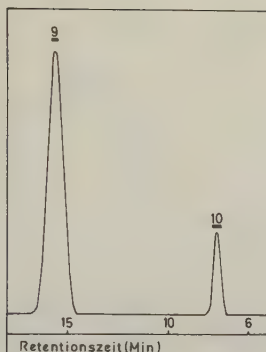


Abb. 56 Endgleichgewicht zwischen 1-Nitro-3-methylbuten(1) 9 und 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10. 20 %ige Lösung in Äther. Raumtemperatur. 1 Vol.% Triäthylamin als Katalysator.

Da sich Wasser in glatter Reaktion an Nitroolefine unter Bildung von Nitroalkoholen addiert, ist absoluter Feuchtigkeitsausschluß bei allen Messungen notwendig. Die Isomerisierung in Substanz ist äußerst ungünstig, da ein Teil der Substanzen schon bei geringstem Aminzusatz zu einem dunkelbraunen, zähen Öl polymerisiert.

Der zeitliche Ablauf der Umlagerung in absolutem Äther und wasserfreiem n-Heptan wird durch Abb. 57 wiedergegeben.

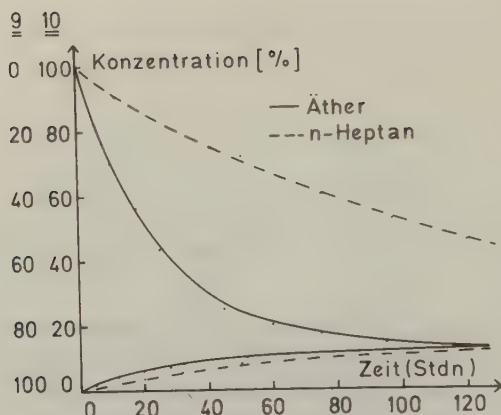


Abb. 57 Zeitlicher Ablauf der Umlagerung von 9 zu 10 und umgekehrt in Äther und n-Heptan. 20 %ige Lösungen, 1 Vol.% Triäthylamin, Raumtemperatur.

Polare Lösungsmittel wie Äther, Aceton oder Acetonitril bewirken im Vergleich zu n-Heptan oder Benzol einen schnelleren Ablauf der Reaktion. Die Konzentrationsänderungen in n-Heptan sind den Tabellen 24 und 25 zu entnehmen.

Tabelle 24 Gleichgewichtslage zwischen 9 und 10 bei Raumtemperatur in n-Heptan.

Zeit in Tagen	Gleichgewichtsanteil %		$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	$k + k'$
	<u>9</u>	<u>10</u>		
0	100	0	1	0
0.835	96.0	4.0	1.4	0.405
1.33	94.2	5.8	1.71	0.402
2.08	91.7	8.3	2.46	0.432
3.33	89.3	10.7	4.25	0.435
4.25	88.3	11.7	6.1	0.425
5.0	87.6	12.4	8.75	0.434
6.66	86.8	13.2	17.5	0.430
8.35	86.0	14.0		
9.16	86.0	14.0		

Tabelle 25 Gleichgewichtslage zwischen $\underline{10}$ und $\underline{9}$ bei Raumtemperatur in n-Heptan.

Zeit in Tagen	Gleichgewichtsanteil %		$\frac{A_o - A_e}{A - A_e}$	$k + k'$
	$\underline{10}$	$\underline{9}$		
0	100	0	1	0
0.5	90.6	9.4	1.12	0.226
1.17	81.6	18.4	1.27	0.205
2.12	72.2	27.8	1.48	0.184
3.12	59.8	40.2	1.88	0.202
4.05	52.3	47.7	2.24	0.199
5.0	45.6	54.4	2.72	0.20
5.75	40.9	59.1	3.2	0.202
7.0	35.0	65.0	4.1	0.202
7.7	31.5	68.5	4.91	0.206
8.75	28.3	71.7	6.01	0.204
10.0	25.7	74.3	7.36	0.20
11.7	22.2	77.8	10.5	0.2
13.3	19.1	80.9	16.9	0.212
15.9	16.2	83.8	39.1	0.23
18.3	14.0	86.0		
19.1	14.0	86.0		

Die reversible Umlagerung $\underline{9} \rightleftharpoons \underline{10}$ scheint auf Grund unserer Messungen nach erster Ordnung zu verlaufen und läßt sich dann durch folgende Gleichung beschreiben (297) (298):

$$(k + k') \cdot t = \ln \frac{A_o - A_e}{A - A_e}$$

Den Beweis erbringt Abb. 58, in der der Ausdruck $\log \frac{A_o - A_e}{A - A_e}$ eine lineare Abhängigkeit von der Zeit zeigt.

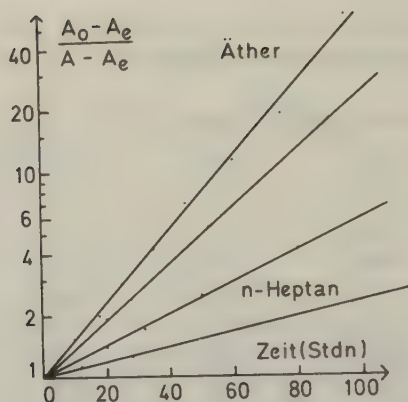


Abb. 58 Abhängigkeit des Ausdrucks $\log \frac{A_0 - A_e}{A - A_e}$ von der Zeit bei der 1,2-Umlagerung von 9 und 10 in Äther und n-Heptan.

Die Werte sind den Tabellen 22, 23, 24 und 25 entnommen.

Ein geringer Einfluß des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtslage ist vorhanden. Mit zunehmender Polarität wird der Anteil der 1-Nitroverbindung etwas größer.

Tabelle 26 Gleichgewichtslage zwischen 9 und 10 bei 20° - 22°C in verschiedenen Lösungsmitteln in 20 %iger Lösung

Lösungsmittel	DK	<u>9</u> in %	<u>10</u> in %	Gleichgewichtseinstellung mit Triäthylamin
n- Heptan	1,924	86.0	14.0	1 %
Benzol	2,284	86.5	13.5	1 %
Diäthyläther	4,34	87.5	12.5	1 %
Aceton	20.7	90.0	10.0	1 %
Acetonitril	38.8	90.6	9.4	1 %

Führt man die Umlagerung in noch stärker polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid aus, so wird die Polymerisation so stark beschleunigt, daß man schon nach wenigen Stunden die Abscheidung eines dunkelbraunen Bodenkörpers beobachten kann. Nach einem Tag sind im Gaschromatogramm keine Monomeren nachzuweisen.

Methanol ist als Reaktionsmedium ungeeignet, da es sich mit großer Wahrscheinlichkeit an die Kohlenstoff-Doppelbindung anlagert. Der prozentuale Anteil an Nitroolefinen nimmt mit fortschreitender Zeitdauer rasch ab und im Gaschromatogramm kann das Auftreten neuer Produkte mit höheren Retentionszeiten beobachtet werden. Genauere Strukturuntersuchungen sind nicht durchgeführt worden, nur bei der tert.-Butylverbindung 19 ist das Methanol-Anlagerungsprodukt isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert worden ³⁰⁶).

Auch Kalium-tert.-butanolat, Äthyl-diisopropylamin (Hünig - Base) und N-Methylpiperidin können die 1.2-Umlagerung auslösen. Basisches oder neutrales Aluminiumoxid bleibt ohne Wirkung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Katalysatorkonzentration abhängig. Höhere Katalysatorkonzentrationen beschleunigen anfangs den Ablauf der Isomerisierung, mit fortschreitender Zeitdauer setzt aber Polymerisation ein, die die Gesamtmenge an Monomeren im äquilibrierten Gemisch rasch herabsetzt. Endgleichgewichtswerte können deshalb nicht mehr gemessen werden.

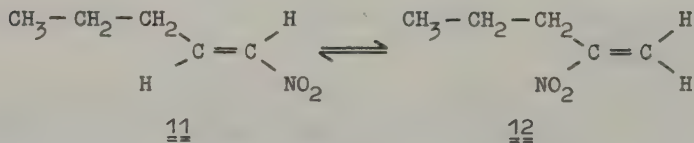
2) Geltungsbereich der Umlagerung

α, β -ungesättigte Nitroolefine mit β -cis-ständigem Wasserstoffatom neigen also unter Basenkatalyse bevorzugt zur 1.2-Umlagerung. Gleichgewichtseinstellungen, kinetische Messungen und ausführliche Untersuchungen zur Abhängigkeit der Gleichgewichtslage vom Lösungsmittel sind nur am System 9 $\rightleftharpoons$ 10 vorgenommen worden. Bei allen weiteren Umlagerungsreaktionen haben wir uns ausschließlich darauf beschränkt, das 1.2-Umlagerungsprodukt in den vorhandenen Nitroolefingemischen nachzuweisen und seine Struktur zu sichern. Es war einzig und allein unser Ziel, den Geltungsbereich der 1.2-Nitrogruppenverschiebung bei alkylsubstituierten α, β -ungesättigten Systemen abzugrenzen. Auch das eventuelle Auftreten von cis-trans- bzw. β, γ -ungesättigten Isomeren war deshalb im Rahmen dieser Untersuchungen von untergeordnetem Interesse.

Die 1.2-Nitrogruppenumlagerung ist zuerst an trans-1-Nitropropen ²⁹⁴⁾ und 1-Nitro-3-methylbuten(1) 9 beobachtet worden. Beide Substanzen leiten sich vom gleichen Kohlenstoff-Grundgerüst ab.

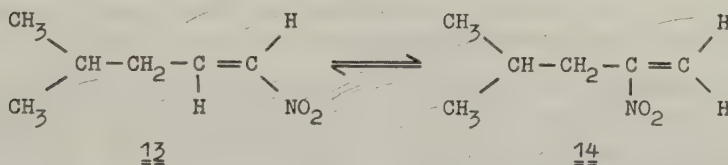


Der Alkylrest R kann beliebig variiert werden. Mit absoluter Sicherheit ist die 1.2-Umlagerung an folgenden weiteren Verbindungen erkannt worden:

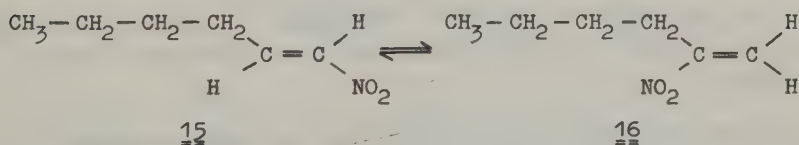


Die Umlagerung wird ausgehend von 12 mit einer 10 %igen Nitroolefinlösung in absolutem Äther mit 1 Vol.% Triäthylamin als Katalysator durchgeführt. Nach einem Tag sind bereits 37.5 %

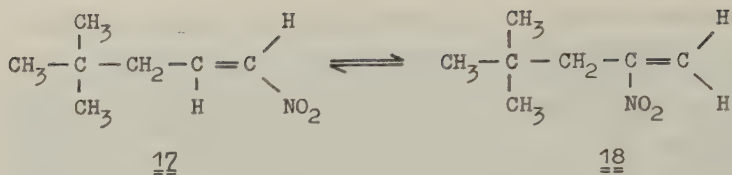
Umlagerungsprodukt 11 vorhanden. Nach vier Tagen beträgt die Produktverteilung 39.4 % 12 und 58.3 % 11. Zusätzlich haben sich aber zu ungefähr 2.3 % zwei neue Peaks gebildet, deren Retentionszeiten dem cis-trans-Gemisch aus 1-Nitropenten(2) 5 zuzuordnen sind. Auch nach sechs Tagen bleibt das Produktverhältnis von 11 und 12 in etwa konstant, es wird lediglich eine geringe Zunahme der dekonjugierten Form 5 auf ca. 5 % verzeichnet.



Mit einer 20 %igen Nitroolefinlösung in absolutem Äther sind ausgehend von 14 mit 1 Vol.% Triäthylamin nach 44 Stunden ca. 67 % 1.2-Umlagerungsprodukt entstanden. Die zu ca. 2 % auftretenden Nebenprodukte sind nicht identifiziert worden. Geht man vom reinen Isomeren 14 in Substanz aus, so beobachtet man nach etwa 21 Stunden bereits 70 % 13, der Ansatz zeigt jedoch bald Polymerisationserscheinungen, färbt sich stark dunkelbraun und erstarrt zu einem zähen Öl.



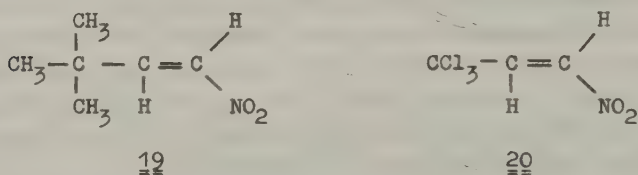
Die Isomerisierung von 16 in 10 %iger ätherischer Lösung führt bei Zusatz von 1 Vol.% Triäthylamin nach zwei Tagen zu einem Gemisch, in dem die Ausgangsverbindung noch zu etwa 41.5 % beteiligt ist. Den Hauptanteil bilden 56 % 1-Nitrohexen(1) 15, zwei weitere Substanzen (ca. 2.5 %) können nicht zugeordnet werden.



Die Isomerisierung von 2-Nitro-4.4-dimethylpenten(1) 18 mit 1 Vol.-% Triäthylamin in absolutem Äther ergibt nach zwölf Tagen ca. 25 % 1-Nitro-4.4-dimethylpenten(1) 17, außerdem sind zu diesem Zeitpunkt zwei Nebenprodukte zu ca. 5 % entstanden.

Die Reversibilität der neuartigen Nitrogruppenwanderung ist in jedem Falle gewährleistet, da zur Umlagerung immer von beiden reinen Tautomeren ausgegangen worden ist.

Lediglich das tert.-Butylderivat 1-Nitro-3.3-dimethylbuten(1) 19 und die Trichlorverbindung 20

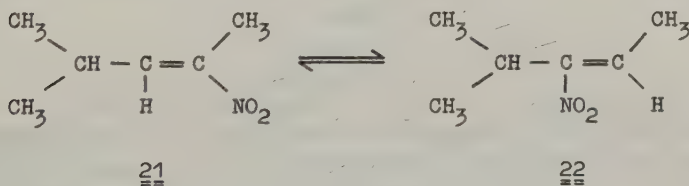


neigen auch unter drastischen Bedingungen zu keiner Umlagerung, obwohl sie ein β -cis-ständiges Proton zur Nitrogruppe aufweisen.

Die durchgeführten Reaktionen weisen Gemeinsamkeiten auf. Setzt man einen Angriff der Base am β -cis-ständigen Wasserstoffatom voraus, so wird die Acidität dieses Protons in den 1-Nitroolefinen im Gegensatz zu den 2-Nitroverbindungen durch den induktiven Effekt der Alkylgruppe erniedrigt. Das β -C-Atom ist in den 1-Nitroisomeren das negativere von beiden, weil seine Elektronendichte durch den induktiven Effekt der Alkylgruppe erhöht wird. Eine Ablösung des Protons mit Basen kann nur erschwert stattfinden. Ebenso dürfte bei diesem

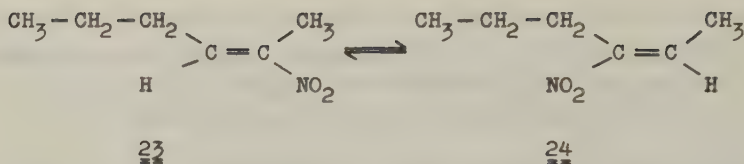
Wasserstoffatom der Angriff der Base durch sterische Einflüsse etwas erschwert sein. Die Umlagerungen sollten also weitgehend auf Seiten der 1-Nitroverbindungen liegen, was mit unseren experimentellen Ergebnissen auch gut übereinstimmt.

Dialkylierte α,β -ungesättigte Nitroolefine, die nur noch ein Wasserstoffatom in β -cis-Stellung zur Nitrogruppe besitzen, zeigen ebenfalls 1,2-Umlagerungsreaktionen. Die Reversibilität der Umlagerungen ist auch hier gesichert, da die Isomerisierung jeweils von beiden Seiten ausgeführt worden ist. Versuche zur Einstellung von Endgleichgewichtswerten fehlen, die angeführten Prozentzahlen geben lediglich die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse nach einer bestimmten Isomerisierungsdauer an. Die Isomerisierungen werden mit 10 bzw. 20 %igen Lösungen in absolutem Äther oder in Substanz mit 1 Vol.% Triäthylamin durchgeführt. Dabei treten in praktisch allen Fällen Nebenprodukte auf, deren Anteil jedoch meist unter 5 % liegt. Die gaschromatographischen Retentionszeiten lassen den Schluß zu, daß es sich dabei um cis-trans-Isomere oder dekonjugierte Nitroverbindungen handelt.



Produktverteilung nach 7 Tagen, ausgehend von 2-Nitro-4-methylpenten(2) 21:

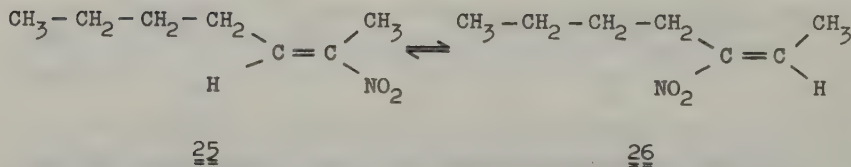
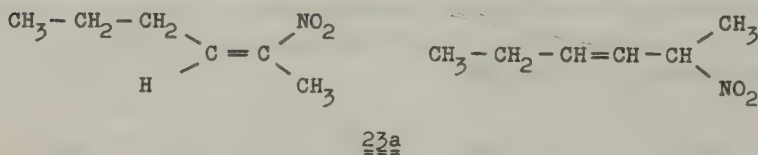
9.5 % 3-Nitro-4-methylpenten(2) <u>22</u>
88.1 % 2-Nitro-4-methylpenten(2) <u>21</u>
ca. 2.4 % Nebenprodukte



Produktverteilung nach 5 Tagen, ausgehend von cis-2-Nitrohexen(2) 23:

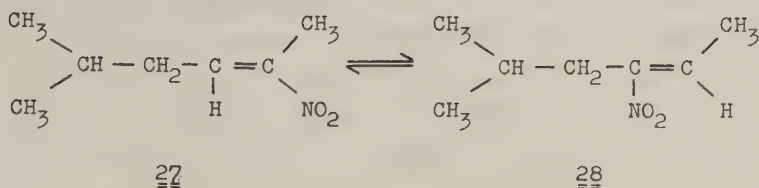
13.5 %	3-Nitrohexen(2) <u>24</u>
83.5 %	cis-2-Nitrohexen(2) <u>23</u>
3.0 %	Nebenprodukte

Die Nebenprodukte weisen fast identische Retentionszeiten auf und sind nicht zu trennen. Nach dem Kernresonanz- und IR-Spektrum kann nur ein Gemisch aus trans-2-Nitrohexen(2) und 2-Nitrohexen(3) vorliegen 23a:



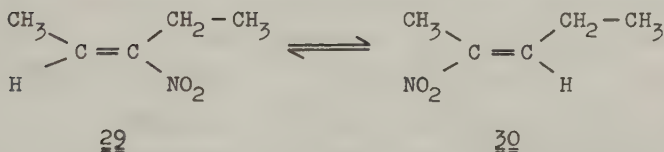
Produktverteilung nach 7 Tagen, ausgehend von 2-Nitrohepten(2) 25:

16.0 %	3-Nitrohepten(2) <u>26</u>
82.4 %	2-Nitrohepten(2) <u>25</u>
ca. 1.6 %	Nebenprodukte



Produktverteilung nach 12 Tagen, ausgehend von 2-Nitro-5-methylhexen(2) 27:

12 %	3-Nitro-5-methylhexen(2) <u>28</u>
85 %	2-Nitro-5-methylhexen(2) <u>27</u>
3 %	Nebenprodukte



Produktverteilung nach 4 Tagen in Substanz mit 2 Vol.% Triäthylamin, ausgehend von α -3-Nitropenten(2) 29:

55.5 %	2-Nitropenten(2) <u>30</u>
41.5 %	α -3-Nitropenten(2) <u>29</u>
3.0 %	Nebenprodukte

Isomerisiert man in ätherischer Lösung mit 1 Vol.% Triäthylamin, so liegen nach 7 Tagen folgende Konzentrationsverhältnisse vor:

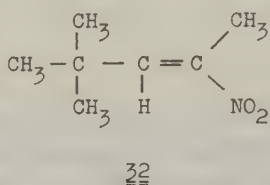
31.2 %	2-Nitropenten(2) <u>30</u>
63.0 %	α -3-Nitropenten(2) <u>29</u>
5.8 %	Nebenprodukte

Als Nebenprodukt tritt u.a. β -3-Nitropenten(2) 31 (ca. 5.4 %) auf.

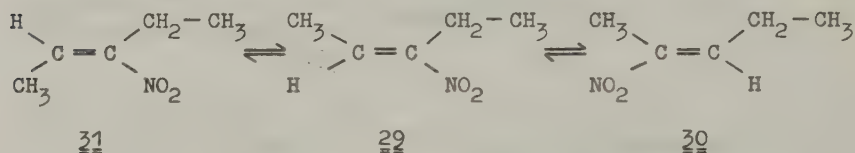
Die dialkylierten Verbindungen weisen im Vergleich mit monoalkylsubstituierten Systemen große Unterschiede hinsichtlich der Isomerisierungsgeschwindigkeit auf. Die Umlagerungsreaktionen verlaufen hier bedeutend langsamer.

Das entsprechend substituierte tert.-Butylderivat 2-Nitro-

4,4-dimethylpenten(2) 32 zeigt auch im Falle des dialkylierten Systems wiederum keine Umlagerung.



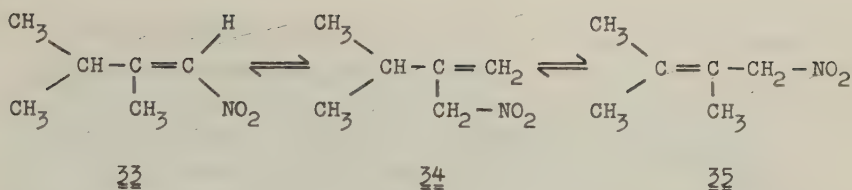
Dialkylierte Nitroolefine mit β -trans-ständigem Wasserstoffatom lassen folgendes Verhalten erkennen:



31 wandelt sich unter dem katalytischen Einfluß von Basen relativ rasch in das entsprechende cis-trans-Isomere 29 um. Erst dann tritt nach mehreren Stunden das 1,2-Umlagerungsprodukt im Gaschromatogramm auf. Als Reaktionsfolge ist also ganz eindeutig 31 $\rightarrow$ 29 $\rightarrow$ 30 zu erkennen.

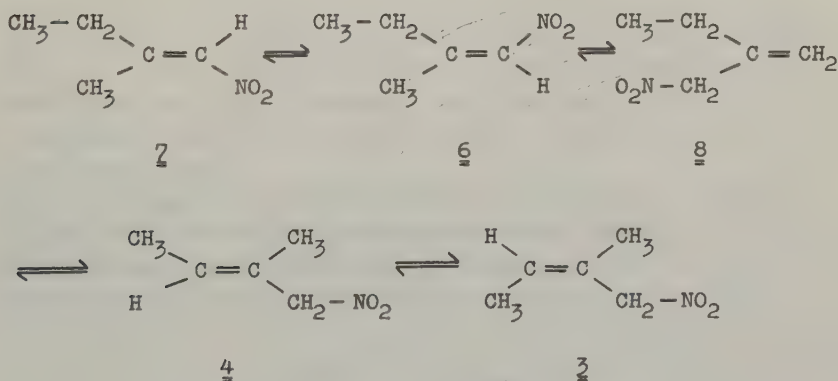
Substituiert man ungesättigte Nitroverbindungen in der Weise, daß sie nur noch ein geminales Wasserstoffatom besitzen (7 und 33), so kann man ausschließlich normale Isomerisierungen im Sinne einer Drei-Kohlenstoff-Tautomerie beobachten. 1,2-Umlagerungsprodukte treten in keinem Falle auf.

Aus 1-Nitro-2,3-dimethylbuten(1) 33 bilden sich unter Basen-Katalyse die dekonjugierten Verbindungen 34 und 35:



Die Umlagerung von 1-Nitro-2,3-dimethylbuten(1) 33 kann durch Stehenlassen des reinen Tautomeren mit 1 Vol.% Triäthylamin bei Raumtemperatur herbeigeführt werden. Nach ca. 30 Minuten sind bereits 9.1 % 34 entstanden, 35 hat sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht gebildet. Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß das Konzentrationsverhältnis nach 4 Tagen konstant ist. Das Isomerengemisch enthält 80.6 % 1-Nitro-2,3-dimethylbuten(1) 33, 10.2 % 2-Nitromethyl-3-methylbuten(1) 34 und 9.2 % 2-Nitromethyl-3-methylbuten(2) 35.

β-1-Nitro-2-methylbuten(1) 7 lagert sich unter der Einwirkung eines basischen Katalysators in folgende Tautomeren um:



Sämtliche möglichen Dreikohlenstofftautomeren treten also auf. Ausgehend von Verbindung 7 in Substanz findet man mit 1 Vol.% Triäthylamin als Katalysator nach 3 Stunden folgende

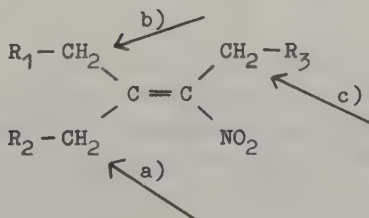
Produktverteilung:	49 %	B-1-Nitro-2-methylbuten(1) <u>7</u>
	8 %	α -1-Nitro-2-methylbuten(1) <u>6</u>
	10 %	2-Nitromethylbuten(1) <u>8</u>
	13 %	cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) <u>4</u>
	20 %	trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) <u>3</u>

Nach etwa 20 Stunden sind überwiegend die cis-trans-Isomeren 3 und 4 vorhanden. Genauere Versuche zur Ermittlung von Gleichgewichtswerten stehen noch aus. Über das thermische Verhalten von 3 und 4 ist bereits in Kapitel V berichtet worden.

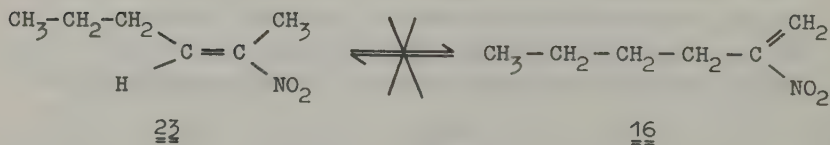
3) Reaktionsmechanismus

Zur Aufklärung der mechanistischen Details bei der 1,2-Nitrogruppenwanderung von α,β -ungesättigten Nitroverbindungen ist einzig und allein das Problem der Deprotonierungsrichtung von entscheidender Bedeutung. Unsere frühere Theorie ³⁰⁷⁾ einer direkten Beteiligung des Katalysators in Form einer Addition der organischen Base an die Kohlenstoff-Doppelbindung kann nicht aufrechterhalten werden. Der theoretisch denkbare Angriff der Base an der C=C-Doppelbindung ist durch mehrere Umlagerungsversuche mit Hünig - Base als Katalysator an verschiedenen Nitroolefinen mit Sicherheit widerlegt worden. Die Nitrogruppenwanderung ist z.B. auch dann an den Systemen $\underline{9} \rightleftharpoons \underline{10}$, $\underline{11} \rightleftharpoons \underline{12}$ und $\underline{27} \rightleftharpoons \underline{28}$ zu beobachten, wenn ein spezifischer Protonenacceptor, wie Äthyl-diisopropylamin, als Katalysator verwendet wird. Nur die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Falle beträchtlich geringer. Die Hünig - Base ist stark basisch, aber nicht alkylierbar ³⁰⁸⁾, eine Addition an eine Kohlenstoff-Doppelbindung absolut auszuschließen. Die Hünig - Base stellt einen spezifischen Protonenacceptor dar, der auf Grund seines räumlichen Aufbaus zwar äußerst langsam zu quaternisieren ist, gegenüber Protonen jedoch eine hohe Basizität besitzt. Deshalb werden auch die längeren Reaktionszeiten verständlich. Das stark verzweigte Amin kann zwar noch zur Wirkungssphäre des Protons vorstoßen, die sterische Hinderung ist aber enorm groß.

Zur Aufklärung des Reaktionsgeschehens müssen also die möglichen Deprotonierungsrichtungen betrachtet werden. Ein trialkylsubstituiertes Nitroäthylensystem besitzt drei Möglichkeiten, von denen allein a) und b) begünstigt sind.

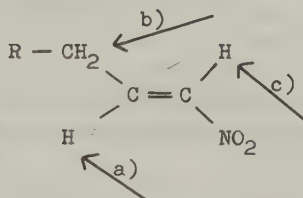


Versuche mit 3-Nitro-2-methylbuten(2) 1 haben gezeigt, daß das Isomere 10 auch unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen - Variation von Base, Lösungsmittel und Temperatur - niemals mit in ein basenkatalysiertes Gleichgewicht einbezogen werden kann. Weitere Experimente mit ähnlich substituierten Nitroolefinen 21, 23, 30 und 32, die einen Alkylrest und die Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom aufweisen, führen immer zu der Erkenntnis, daß eine Wanderung der Doppelbindung in die α, β' -Stellung grundsätzlich nicht möglich ist. Deprotonierung im Sinne von c) ist also auszuschließen. Die Verbindungen 21, 23, 30 und 32 können unter dem Einfluß organischer Basen nicht in ihre α, β' -ungesättigten Isomeren 14, 16, 12 und 18 umgelagert werden.





Ebenso sind von einem monoalkylsubstituierten Nitroäthylensystem mehrere korrespondierende Anionen denkbar:

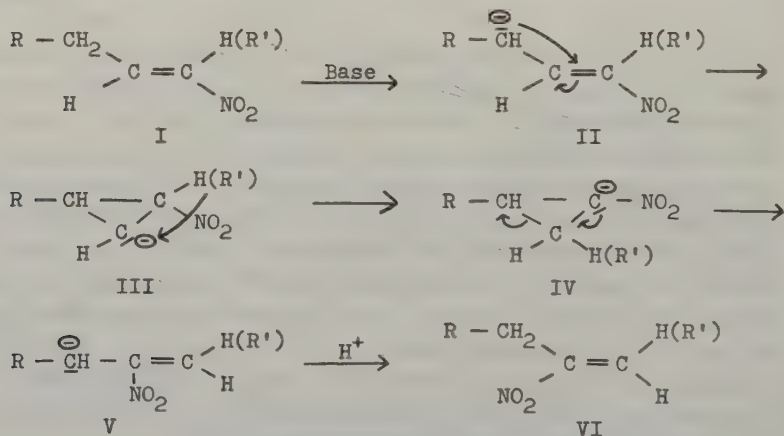


a) und b) scheinen dabei begünstigt. Der theoretisch denkbare Angriff der Base im Sinne von c) unter anschließender Alkylgruppenwanderung zum 1.2-Umlagerungsprodukt ist im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus der Nitrogruppenverschiebung auszuschließen. Die Deprotonierung kann bei der Nitrogruppenwanderung nicht am α -Kohlenstoffatom erfolgen, da β -dialkylsubstituierte Nitroolefine der Struktur $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}-\text{NO}_2$ sonst ebenfalls unter Alkylgruppenwanderung 1.2-Umlagerungsreaktionen zeigen müßten. Die Isomeren 7 und 33 verhalten sich aber ganz im Sinne einer normalen Dreikohlenstofftautomerie. 1.2-Umlagerungsprodukte treten in keinem Fall auf, so daß der Primärangriff der Base bei der Umlagerung auf das β -cis, β -trans und allyl-ständige Wasserstoffatom eingeengt ist.

Versuche mit Nitroolefinen, die ein β -trans-ständiges Wasserstoffatom zur Nitrogruppe aufweisen, zeigen jedoch eindeutig, daß auch dieses Proton nicht für die Nitrogruppenwanderung verantwortlich sein kann. G. Hesse und V. Jäger ²⁹⁴⁾ haben in ihrer Arbeit über das Vierkomponentensystem der Nitropropene bei der Einwirkung organischer Basen auf cis-1-Nitropropen

zuerst eine Isomerisierung zu trans-1-Nitropropen beobachtet. Auch $\underline{31}$ zeigt ein analoges Verhalten und lagert mit Basen primär rasch in das geometrische Isomere $\underline{29}$ um und erst dann kann bei der gaschromatographischen Analyse das Auftreten von $\underline{30}$ nachgewiesen werden. Die unmittelbare Bildung des Umlagerungsproduktes $\underline{30}$ aus $\underline{31}$ durch einen Angriff des Katalysators am trans-ständigen β -Wasserstoff ist demnach mit absoluter Sicherheit auszuklammern. Das Problem der Deprotonierung bei der 1.2-Umlagerung α,β -ungesättigter Nitroolefine ist damit auf zwei Möglichkeiten reduziert: die Allylstellung und das β -cis-ständige Wasserstoffatom.

Theoretisch kann man sich den Mechanismus der Umlagerung beim Angriff der Base auf ein allylständiges Proton wie folgt vorstellen:



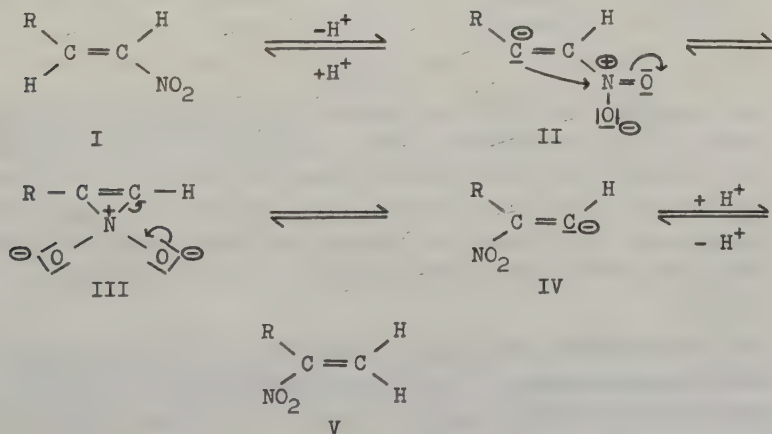
Das primär gebildete Allylcarbanion II könnte über einen Dreiringübergangszustand und einer anschließenden Protonen- bzw. Alkylwanderung in das 1.2-Umlagerungsprodukt übergehen. Folgende Argumente sprechen jedoch gegen diesen Ablauf:

- 1) Das als Zwischenprodukt postulierte Nitrocyclopropancarbanion III sollte wenigstens zum Teil unter Protonenaufnahme in eine stabile Nitroverbindung übergehen. Ein derartiges Nitrocyclopropanderivat ist aber bei den Umlagerungsversuchen nicht beobachtet worden ³⁰⁹⁾.

2) Überträgt man den analogen Mechanismus bei bewiesener reversibler Umlagerung auf eine 2-Nitroverbindung, so müßte der Angriff der Base an einem Proton stattfinden, dem nach unseren bisherigen Erkenntnissen jegliche Acidität abgesprochen werden muß.

Die Formulierung über ein Allylcarbanion ist also nicht aufrechtzuerhalten. Den endgültigen Beweis liefern β -dialkylsubstituierte Nitroolefinsysteme $RR' C = CH - NO_2$, die bei einem Angriff der Base an einem allylständigen Wasserstoffatom ebenfalls zu Isomerisierungen unter Nitrogruppenwanderung neigen sollten. 7 und 33 bilden unter dem katalytischen Einfluß organischer Basen jedoch ausschließlich Dreikohlentstofftautomere. Ein primärer Angriff des Katalysators in Allylposition kann also nach unseren experimentellen Ergebnissen nicht möglich sein.

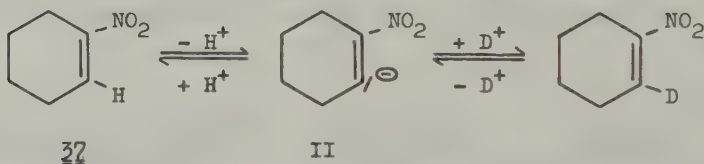
Wir nehmen daher an, daß die neuartige 1.2-Nitrogruppenwanderung α, β -ungesättigter Nitroolefine folgendermaßen vor sich geht:



Der Angriff der Base erfolgt am β -cis-ständigen Wasserstoffatom. Das Carbanion II greift am benachbarten positivierten Stickstoffatom an, als Zwischenstufe wird ein Azirin-Ringsystem postuliert. Die Umlagerung wird durch die Anlagerung

eines Protons beendet. Nach unserer Deutung findet die basenkatalysierte Deprotonierung also vorzugsweise am β -Kohlenstoffatom statt.

Ein Beweis für diesen Reaktionsverlauf ergibt sich aus dem Aciditätsnachweis des cis-ständigen β -Wasserstoffs. Als geeignetes System dient 1-Nitrocyclohexen 37. Auf die intermediäre Bildung der anionischen Zwischenstufe II, die sich nicht isolieren oder direkt nachweisen läßt, kann man bei der 1,2-Umlagerung von Nitroolefinen schließen, wenn in eine Verbindung wie 1-Nitrocyclohexen in einer Lösung von deuteriertem Tetrahydrofuran und deuteriertem tert.-Butanol in Gegenwart einer Base Deuterium eingebaut wird. Eine derartige Deuterierung findet beim 1-Nitrocyclohexen am zur Nitrogruppe cis-ständigen Wasserstoff statt. Das Nitroolefin nimmt Deuterium aus dem deuterierten Alkohol auf.



Der Austausch wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nitrocyclohexen wird in deuteriertem THF in Gegenwart von deuteriertem tert.-Butanol mit einer Spur Kalium-tert.-butanolat versetzt, das aus Kalium und deuteriertem tert. Butylalkohol hergestellt worden ist. Die Integration des olefinischen Protons im Kernresonanzspektrum läßt den Einbau von Deuterium deutlich erkennen.

Die ungesättigten Nitroverbindungen der aliphatischen Reihe sind dazu ungeeignet, da im NMR-Spektrum unter den gleichen Versuchsbedingungen nur das Auftreten von Umlagerungsprodukten festgestellt werden kann.

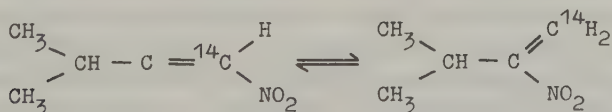
Der aufgefundene Reaktionsmechanismus scheint im Widerspruch zur Beobachtung zu stehen, daß das tert.-Butylderivat 19 und die Trichlorverbindung 20 trotz eines cis-ständigen β -Wasserstoffes zu keiner Umlagerung neigen.

Das Ausbleiben der Umlagerung bei 19 ist vielleicht durch die Annahme zu erklären, daß der starke induktive Effekt und die große sterische Wirkung der tert.-Butylgruppe die Acidität des β -Wasserstoffatoms entscheidend beeinflussen.

Auch beim Trihalogenderivat 20 können wir nur sterische Einflüsse für das Nichtauftreten der 1.2-Nitrogruppenverschiebung anführen. Eine endgültige Klärung über das Ausbleiben der Umlagerung bei 19 und 20 steht noch aus.

Die Annahme einer Aciditätsverminderung des β -ständigen cis-Wasserstoffatoms wird bei 1-Nitro-3.3-dimethylbuten(1) 19 durch die Beobachtung gestützt, daß analog durchgeführte Deuterium-Austauschversuche keine Substitution des β -Wasserstoffs durch Deuterium erkennen lassen. Die Acidität des am alkylsubstituierten Kohlenstoffatom sitzenden Wasserstoffs nimmt wahrscheinlich durch induktive und sterische Effekte des tert.-Butylrestes derart ab, daß eine Ablösung des Protons mit Basen nicht mehr stattfinden kann.

Die 1.2-Umlagerung α, β -ungesättigter Nitroverbindungen ist nach unseren Erkenntnissen von einer Nitrogruppenwanderung geprägt. Ein an passender Stelle mit dem radioaktiven Isotop C^{14} markiertes Nitroolefin könnte man benutzen, um zu prüfen, ob die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung im Verlaufe der Umlagerung wirklich gelöst wird.



Vorversuche an unmarkierten Verbindungen zeigen uns, daß die Ozonolyse eine günstige Reaktion zur Spaltung von Nitroolefinen in geeignete Molekülbruchstücke darstellt.

Setzt man 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10 in absolutem Methylenchlorid bei -78°C der Einwirkung von Ozon aus, so erhält man nach reduktiver Aufarbeitung des entstandenen Ozonids mit Triphenylphosphin unter Abspaltung nitroser Gase Isobuttersäure und Formaldehyd als charakteristische Spaltstücke. Die Isobuttersäure wird gaschromatographisch, IR-spektroskopisch und an Hand des p-Bromphenacylestere identifiziert, der Formaldehyd als Dimedonderivat abgefangen. Der Vorteil dieser Reaktion liegt darin, daß man zwei Feststoffe erhält, die nach dem Umkristallisieren und Lösen in Toluol oder Dioxan direkt zur Bestimmung der Radioaktivität mit dem Szintillationszähler vermessen werden können. Ist die 1.2-Umlagerung tatsächlich durch eine Lösung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung charakterisiert, so müßte die gesamte eingesetzte Radioaktivität - abzüglich der bei den einzelnen Versuchsschritten verloren gegangenen Aktivitätsmengen - im Formaldehyd-Dimedon-Addukt nachgewiesen werden können. Der Nachweis der Spaltung der C-N-Bindung mit radioaktiv markierten Substanzen konnte allerdings nicht mehr erbracht werden, da sich ein von der amerikanischen Firma ICN geliefertes C^{14} -Nitromethan-Präparat bei der Vermessung der Radioaktivität gleich zweimal als völlig inaktiv erwies.

Der endgültige Beweis soll jedoch in Kürze durch Abbau von 10 zu radioaktivem Formaldehyd nachgeholt werden. Kontaktaufnahme mit der Firma Buchler & Co. in Braunschweig liefert uns C^{14} -Methyljodid, aus dem wir durch Umsetzung mit Silbernitrit in absolutem Äther das C^{14} -markierte Nitromethan selbst darstellen.

Die Ozonspaltung von 1-Nitro-3-methylbuten(1) 9 verläuft im Prinzip analog. Neben der Bildung nitroser Gase können Isobutyraldehyd und Ameisensäure nachgewiesen werden.

VII. Cyclische Nitroolefine

Im Jahre 1934 gelangten H.B. Fraser und G.A.R. Kon ²⁷⁾ durch Kondensation von Cyclohexanon und Nitromethan mit Natriumäthylat zu 1-Nitromethylcyclohexanol(1), mit Piperidin als Katalysator dagegen zu einer Mischung aus 1-Nitromethylcyclohexanol(1) und 1-Nitromethylcyclohexen(1). Alle Versuche, aus 1-Nitromethylcyclohexen(1) das entsprechende exo-Olefin zu erhalten, schlugen fehl. Bei der Einwirkung von Basen wird lediglich das kurzzeitige Auftreten der aci-Nitroform beobachtet. Cyclopentanon und Nitromethan liefern analoge Ergebnisse. C.A. Grob und W. von Tscherner ²⁹⁾ stellten 1950 1-Nitromethyl-1-cyclohexanol ebenfalls durch Kondensation von Cyclohexanon mit Nitromethan her. Die Ausbeute ließ sich jedoch durch Verwendung von einem Mol anstatt einer katalytischen Menge Natriumäthylat als Kondensationsmittel von 45 auf 75 % erhöhen. Die Wasserabspaltung mit Pyridin und Thionylchlorid lieferte ausschließlich das endo-Isomere 1-Nitromethylcyclohexen(1). Weitere Versuche zur Kondensation von cyclischen Ketonen und Nitroalkanen sind in der Literatur beschrieben ^{30) 32) 33) 34) 35) 40)}.

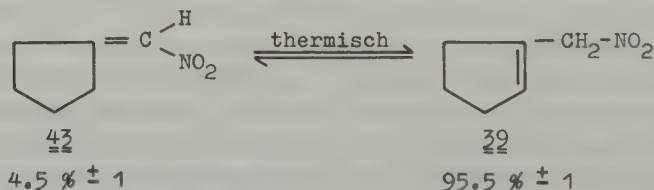
1957 berichten Z. Eckstein und Mitarbeiter ^{310) 311)} über die Wasserabspaltung aus 1-Nitromethyl-1-cyclohexanol mit Piperidin. In hohen Ausbeuten wird das endo-Isomere 1-Nitromethylcyclohexen(1) erhalten. Geht man jedoch von 1-Nitromethylcyclohexyl(1)acetat aus, so erhält man eine Mischung aus exo- und endo-Olefin. Die Strukturzuordnung von Cyclohexyldennitromethan erfolgt auf Grund der Analyse, dem unterschiedlichen Verhalten gegenüber Brom und der unterschiedlichen physikalischen Daten im Vergleich mit dem endo-Produkt. Die basenkatalysierte Aldolkondensation mit Formaldehyd oder p-Chlorbenzaldehyd liefert aber identische Produkte. Als mögliche Erklärung wird eine basenkatalysierte Isomerisierung der exo- zur endo-Verbindung angegeben.

Die entsprechenden exo-Nitroolefine des Cyclopentan- und Cycloheptan-Ringgerüsts konnten in keinem Falle erhalten werden ³¹²⁾. Alle Eliminierungsversuche führten ausschließlich zu den endo-Isomeren.

Eine Wiederholung der genannten Reaktionen durch F.I. Carroll und Mitarbeiter ³⁸⁾ ergibt 1963 im Rahmen einer Synthese von Mercaptoalkylaminen beim Cyclohexan-Ring ebenfalls die exo-Verbindung, als Hauptprodukt jedoch wiederum das endo-Isomere.

Auch unsere Versuche mit 1-Nitromethylcyclohexylacetat können die genannten Ergebnisse bestätigen. Wir können aber zeigen, daß auch aus 1-Nitromethylcyclopentylacetat mit wasserfreiem Soda in absolutem Benzol bei der Essigsäureeliminierung sowohl das endo-, als auch das exo-Nitroolefin entstehen. Das exo-Isomere ist allerdings sehr instabil und lagert schon bei zu langer Reaktionsdauer in Gegenwart von Natriumcarbonat unter Rückfluß in Benzol oder auch teilweise beim Destillieren in die endo-Verbindung um.

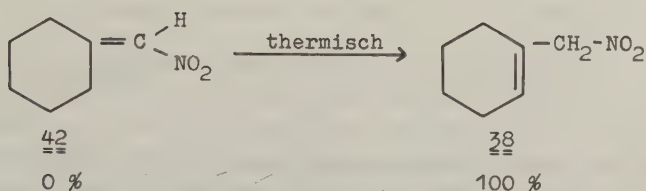
Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß reines Cyclopentylidennitromethan 43 in Substanz beim kurzzeitigen Erhitzen auf 250°C oder in siedendem Mesitylen bzw. Diäthylenglycoldimethyläther zu ca. 95.5 % in Cyclopentenylnitromethan 39 übergeht.



Das Gleichgewicht ist von beiden Seiten überprüft worden, eine Umlagerung, ausgehend von 39, wird ebenfalls beobachtet. Es handelt sich also um ein echtes thermisches Gleichgewicht, was durch die Beobachtung gestützt wird, daß auch beliebige Mischungen beider Nitroolefine bei der thermischen Behandlung immer ein konstantes Produktverhältnis ergeben.

Die Cyclohexanderivate verhalten sich ähnlich. Auch Cyclohexylidennitromethan 42 läßt sich thermisch leicht zur endo-Form isomerisieren. Das thermische Gleichgewicht liegt allerdings völlig auf Seiten des endo-Isomeren 1-Nitromethylcyclohexen 38.

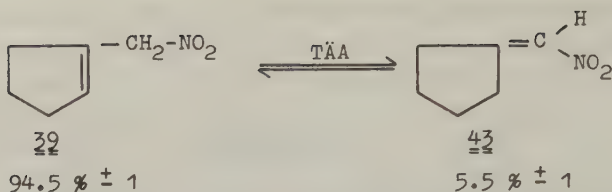
Die umgekehrte Umlagerung der endo- zur exo-Verbindung tritt nicht auf.



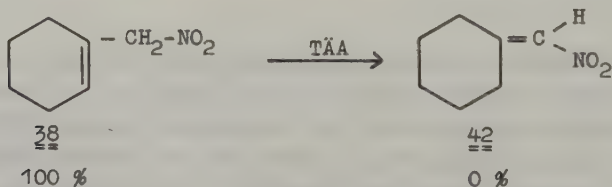
1-Nitromethylcyclohexen 38 bleibt bei der thermischen Behandlung in Substanz oder in Lösung unverändert, Cyclohexyliden-nitromethan 42 lagert schon nach wenigen Minuten quantitativ zur endo-Verbindung um. Die extreme Gleichgewichtslage 0 : 100 wird durch die Thermolyse von Gemischen bestätigt, in denen Verbindung 42 schon nach kurzer Zeit gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar war.

Bei der thermischen Behandlung der cyclischen Nitroolefine über eine längere Zeitdauer resultieren einzig und allein zähe, schwarze Rückstände, in denen keine Monomeren nachgewiesen werden können.

Basenkatalysierte Isomerisierungsversuche ergeben das gleiche Bild. Versetzt man 1-Nitromethylcyclopenten 39 in Substanz oder verschiedenen polaren und unpolaren Lösungsmitteln mit 1 - 4 Vol.% Triäthylamin, so kann man nach einigen Tagen eine geringe Umlagerung zum exo-Isomeren 43 beobachten. Reines Cyclopentylidennitromethan 43 dagegen läßt schon nach wenigen Minuten die Isomerisierung zum dekonjugierten endo-Derivat erkennen. Nach 6 Stunden sind nur noch 12 % Ausgangsmaterial 43 vorhanden. Nach etwa 10 Tagen bleiben die Konzentrationsverhältnisse konstant, es sind ca. 94.5 % 39 entstanden. Die gleiche Produktverteilung erhält man, wenn man von einem Isomerengemisch ausgeht und mit 1 oder 2 Vol.% Triäthylamin katalysiert.



Basenkatalysierte Umlagerungsversuche der Nitrocyclohexan-Isomeren zeigen, ebenso wie die thermischen Isomerisierungen, daß das Gleichgewicht der 6-Ring-Systeme wieder völlig auf Seiten der endo-Verbindung 38 liegt. Ausgehend von 1-Nitromethylcyclohexen 38 ist auch nach mehreren Wochen mit Triäthylamin keine Andeutung einer Umlagerung zum exo-Isomeren 42 festzustellen. Andererseits zeigt die gaschromatographische Bestimmung, daß die Verschiebung der Doppelbindung bei Cyclohexylidennitromethan 42 nach ca. 10 Tagen quantitativ stattgefunden hat. Die Isomerisierung verläuft anfangs sehr rasch, nach 22 Stunden sind lediglich ca. 4 % Ausgangsverbindung nachzuweisen.

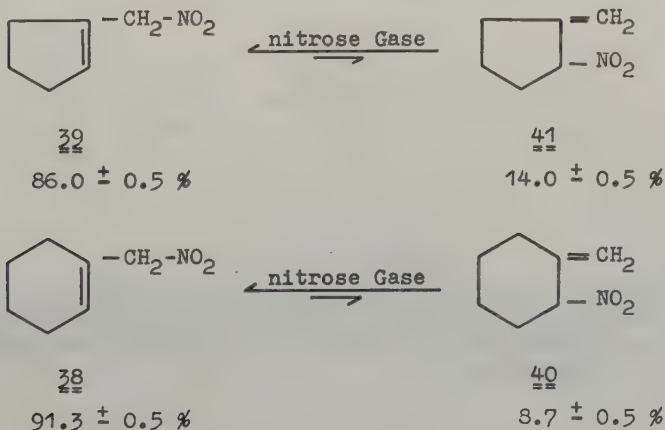


Es handelt sich also in beiden Fällen um echte Dreikohlenstoff-Tautomerie-Gleichgewichte, bei denen die dekonjugierten endo-Isomeren beim Cyclohexan-Ringsystem zu 100 %, beim Cyclopentan-Ringsystem zu über 94 % am Gleichgewichtszustand beteiligt sind.

Unsere Resultate bestätigen somit die Arbeiten von Fraser und Kon ²⁷⁾, die schon 1934 den dekonjugierten endo-Isomeren die größere Stabilität zugeordnet haben. Ihre Übertragung dieser Beobachtung auf offene Systeme war allerdings nicht berechtigt.

Die dekonjugierten endo-Isomeren 38 und 39 sind 1969 von W.L.F. Armarego ¹⁰⁶⁾ durch Umsetzung von Enaminen mit Nitroessigsäure erhalten worden. NMR- und IR-Daten stehen mit unseren spektroskopischen Befunden in gutem Einklang.

Ebensowenig wie die Dreikohlenstoff-Tautomerie ist die allylische 1,3-Nitrogruppenverschiebung auf aliphatische Systeme beschränkt. Behandelt man 1-Nitromethylcyclopenten 39 und 1-Nitromethylcyclohexen 38 bei Raumtemperatur in Substanz mit einer Spur nitrosen Gase, so treten bereits nach wenigen Minuten neue Umlagerungsprodukte im Gaschromatogramm auf. Analysenwerte, NMR-, IR- und UV-spektroskopische Daten lassen eindeutig die Bildung von 1-Nitro-2-methylcyclopentan 41 und 1-Nitro-2-methylcyclohexan 40 erkennen. Auch hier liegen, wie schon in der aliphatischen Reihe, echte reversible Gleichgewichte vor. Der Gleichgewichtszustand ist sowohl bei den Cyclopentan-, als auch bei den Cyclohexanverbindungen bereits nach wenigen Minuten erreicht. Die Lagen der Gleichgewichte sind wiederum stark zu Gunsten der endo-Verbindungen verschoben.



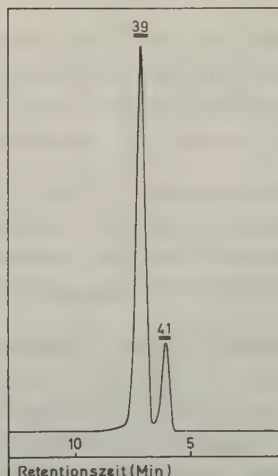


Abb. 59 Stickoxiddkatalysierte Nitroallylumlagerung zwischen 1-Nitromethylcyclopenten(1) 39 und 1-Nitro-2-methylcyclopentan 41

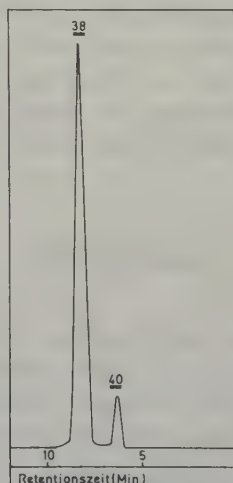
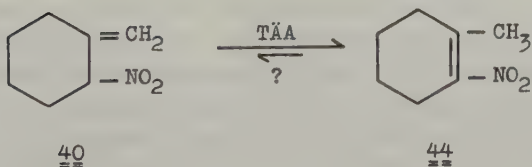
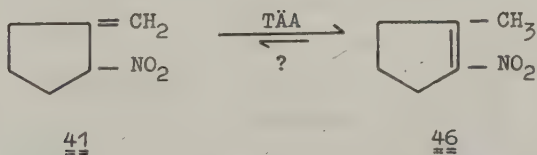


Abb. 60 Stickoxiddkatalysierte Nitroallylumlagerung zwischen 1-Nitromethylcyclohexen(1) 38 und 1-Nitro-2-methylcyclohexan 40

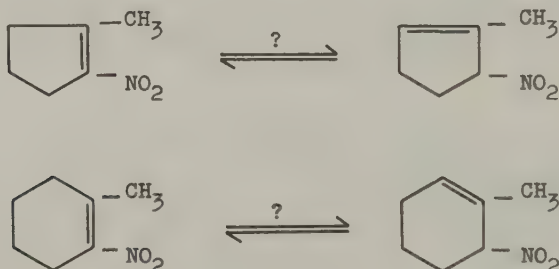
Interessant ist die Tatsache, daß sich die 1.3-Nitroallylumlagerung bei cyclischen Systemen im Gegensatz zur aliphatischen Reihe nicht thermisch durchführen läßt. 1-Nitromethylcyclopenten 39 und 1-Nitromethylcyclohexen 38 lassen selbst nach mehrstündigem Kochen in Mesitylen oder Diäthylenglycol-dimethyläther keine 1.3-Verschiebung der Nitrogruppe erkennen. Leider konnte das diesbezügliche Verhalten der exo-Methylen-Derivate 40 und 41 infolge zu geringer Substanzmengen nicht mehr überprüft werden. Damit bleibt zugleich die Frage unbeantwortet, ob die bei 1-Nitro-2-methylcyclopentan- und hexan 41 und 40 theoretisch denkbare Verschiebungen der Doppelbindung in den Ring zu den isomeren endo-Olefinen 1-Nitro-2-methylcyclopenten 46 und 1-Nitro-2-methylcyclohexen 44, die bei Basenkatalyse auftritt, auch thermisch möglich ist. Läßt man 2 Vol.% Triäthylamin bei Raumtemperatur in Substanz auf 1-Nitro-2-methylcyclopentan 41 und 1-Nitro-2-methylcyclohexan 40 einwirken, so erhält man schon nach wenigen Stunden die neuen Umlagerungsprodukte 46 und 44.



Bei der Isomerisierung von 1-Nitro-2-methylcyclohexan 40 haben sich bereits nach 23 Stunden über 90 % 1-Nitro-2-methylcyclohexen 44 gebildet, nach 10 Tagen sind vom Ausgangsstoff 40

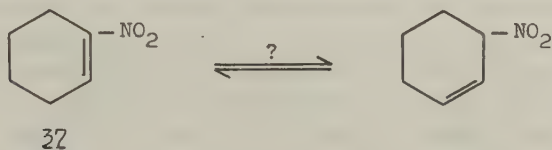
nur noch 1.5 % vorhanden. Ähnliche Verhältnisse finden sich beim Cyclopentanderivat 41. Leider konnte die umgekehrte Umlagerung der reinen Isomeren 44 und 46 nicht mehr verfolgt und deshalb auch keine Aussage über eine eventuelle Beteiligung der exo-Formen am Endgleichgewicht erhalten werden. Die Gleichgewichtslage scheint aber auch in diesen Fällen weitgehend auf Seiten der konjugierten endo-Isomeren 44 und 46 zu liegen, eine Tatsache, die sich in unsere bisherigen Kenntnisse über die exo- endo-Isomerie ungesättigter cyclischer Nitroverbindungen gut eingliedern läßt.

Genauere Untersuchungen fehlen weiterhin über die theoretisch denkbare Verschiebung der Doppelbindung bei 1-Nitro-2-methylcyclopenten- und hexen 46 und 44 innerhalb des Ringsystems zu β,γ -ungesättigten Isomeren.

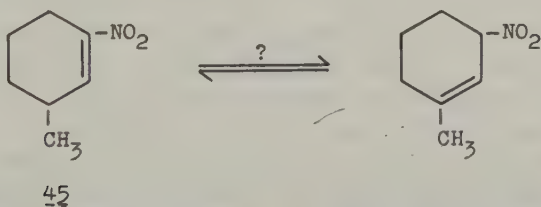


Allerdings scheint eine Verschiebung der Doppelbindung innerhalb des Ringes unter Ausbildung von dekonjugierten Formen in der Cyclohexan-Reihe noch weitaus ungünstiger zu sein, als bei aliphatischen Systemen. Das zeigen die Beispiele von 1-Nitrocyclohexen(1) 37 und 1-Nitro-3-methylcyclohexen(1) 45. 1-Nitrocyclohexen(1) 37 liefert bei der Einwirkung von Triäthylamin zwar ein neues Produkt, dessen Anteil jedoch selbst nach über 14 Tagen noch unter 5 % liegt. Über das eventuelle Auftreten von 3-Nitrocyclohexen(1) kann deshalb keine Aussage

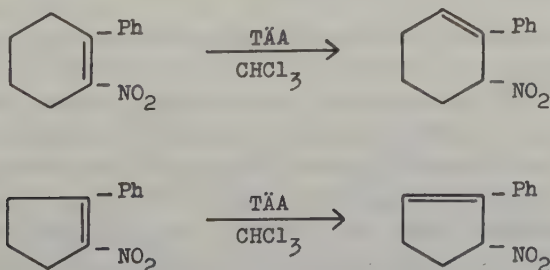
gemacht werden, da die entstandene neue Verbindung infolge ihrer geringen Menge nicht isoliert worden ist und auch kein auf unabhängige Weise synthetisiertes Vergleichspräparat ⁹⁵⁾ zur Verfügung stand.



1-Nitro-3-methylcyclohexen(1) 45 lagert in Substanz bei der Zugabe von 2 Vol.% Triäthylamin nach 6 Tagen zu ca. 16 % zu einem Produktgemisch um, aus dem der Hauptpeak zwar durch präparative Gaschromatographie abgetrennt, auf Grund seines Kernresonanzspektrums jedoch nicht als 3-Nitro-1-methylcyclohexen(1) identifiziert werden konnte.



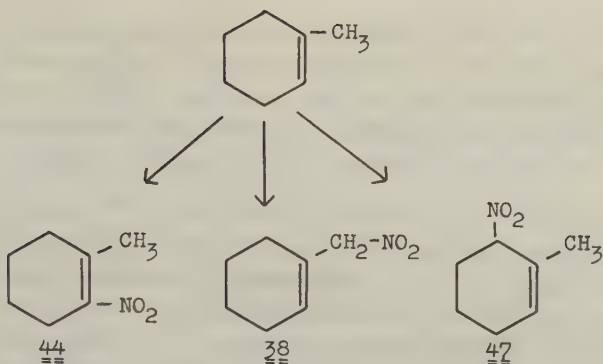
1963 beschreiben F.G. Bordwell und E.W. Garbisch ⁹⁸⁾ Umlagerungen von phenylsubstituierten Nitrocyclohexenen und Nitrocyclopenten.



Die Isomerisierungen wurden in Chloroform mit Triäthylamin durchgeführt und zeigen überraschenderweise eine Begünstigung der dekonjugierten Formen. IR-spektroskopisch wird verfolgt, daß die konjugierten Isomeren leicht in die β,γ -ungesättigten Verbindungen übergehen, umgekehrt jedoch keine Isomerisierung der dekonjugierten zu konjugierten Isomeren zu beobachten ist. Die Autoren geben sterische Gründe für das außergewöhnliche Verhalten der cyclischen Nitroolefine an und glauben, daß eine Wechselwirkung zwischen Nitrogruppe und Phenylkern die Konjugation der NO_2 -Gruppe mit der Doppelbindung verhindert.

Cyclische Nitroolefine mit einer Doppelbindung im Ring werden meist aus Olefinen und Distickstofftetroxid gewonnen, wobei man die in absolutem Äther entstehenden Reaktionsgemische, die die Dinitroverbindungen enthalten, direkt mit wässriger Natronlauge behandelt. Über diese Arbeitsweise ist zuerst von H. Wieland und E. Blümich zur Darstellung von 1-Nitrocyclohexen berichtet worden ⁸²⁾. Die Herstellung von 1-Nitrocyclohexen aus reinem 1,2-Dinitrocyclohexan und wässriger Natronlauge wurde von H. Baldock, N. Levy und C.W. Scaife beschrieben ⁷³⁾. F. Boberg und A. Kieso untersuchen die Reaktionen mit Cyclopenten, Cyclohepten und Cycloocten und diskutieren die unterschiedliche Beständigkeit der erhaltenen Nitroolefine ⁸¹⁾. Die Umsetzung von Cyclopenten, Cyclohexen und Methylcyclohexen mit N_2O_4 geben J.C.D. Brand und I.D.R. Stevens ⁸³⁾ an. N.J. Demjanow und N.W. Wiljams haben unreines 1-Nitrocyclopenten aus 1-Nitroso-2-nitrocyclopentan und Kaliumalkoholat neben 1-Methoxy-2-nitrocyclopenten erhalten ²⁸⁷⁾.

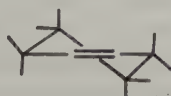
Die Darstellung von 1-Nitro-2-methylcyclohexen(1) 44 durch Anlagerung von N_2O_4 an Methylcyclohexen ist bereits beschrieben worden ^{81) 83)}. Die Umsetzung äquivalenter Mengen Distickstofftetroxid und Cycloalken (Variante b Lit.⁷³⁾) führt bei uns jedoch zu keiner einheitlichen Verbindung. Wir erhielten ein Gemisch aus zwei dekonjugierten Nitroolefinen und einem konjugierten Isomeren. Neben dem Auftreten von 1-Nitro-2-methylcyclohexen(1) 44 postulieren wir die Bildung von 1-Nitromethylcyclohexen(1) 38 und 3-Nitro-2-methylcyclohexen(1) 47.



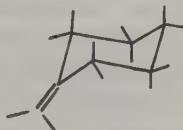
Die Zuordnung erfolgt mit Hilfe der spektroskopischen Daten. 1-Nitromethylcyclohexen(1) 38 ist ja bereits auf unabhängigem Wege aus Cyclohexanon und Nitromethan dargestellt worden. Der Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten und der spektroskopischen Werte zeigt volle Übereinstimmung. Wertvolle Hilfe bei der Strukturaufklärung von 3-Nitro-2-methylcyclohexen(1) 47 leistete eine Arbeit von A.A. Griswold und Mitarbeitern ⁹⁵⁾, die u.a. auch NMR-spektroskopische Untersuchungen über dekonjugierte Nitrocyclohexene enthält.

Gezielte Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsgeschehens sind nicht durchgeführt worden, so daß wir über das Entstehen von 38 und 47 keine konkreten Angaben machen können.

Unsere Ergebnisse über exo- und endo-Umlagerungen an nitro-substituierten Cyclohexan- und Cyclopentan-Ringsystemen lassen sich gut in die in den letzten Jahren gewonnenen Erkenntnisse analoger Systeme einordnen. Generell wird in der Literatur sowohl bei Cyclohexan, als auch in geringerem Maße bei Cyclopentan, eine größere Stabilität der endo-Formen gefordert.



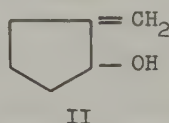
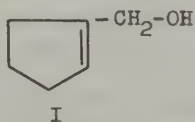
endo-Form



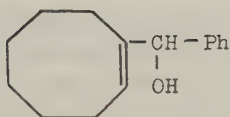
exo-Form

Einige Beispiele zur relativen Stabilität von Systemen, bei denen Umlagerungen von exocyclischen und endocyclischen Doppelbindungen auftreten, sollen kurz erwähnt werden, um zu zeigen, daß auch cyclische Nitroalkene keine Anomalien aufweisen und sich gut in die bisher aufgestellten Regeln einfügen.

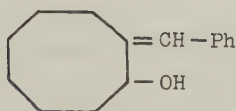
H.C. Brown, J.H. Brewster und H. Shechter ³¹³⁾ prüften 1954 das in der Literatur bereits umfangreich vorliegende Tatsachenmaterial und kamen bei der Betrachtung der verschiedensten Substanzklassen zu dem Schluß, daß die Reaktionen am Cyclohexan-Ring in der Art und Weise ablaufen, daß die Ausbildung oder Beibehaltung einer exo-Doppelbindung möglichst vermieden wird. Diese Verallgemeinerung scheint sowohl in experimenteller als auch in theoretischer Hinsicht gesichert. Andere Arbeitskreise haben die aufgestellten Regeln geprüft und dabei besonders die falschen Vorstellungen über die Stabilität und Reaktivität von Cyclopentan-Derivaten korrigiert ^{314 - 317)}. Mit Sicherheit kann heute behauptet werden, daß auch beim Cyclopentan-Ringsystem die endo-Formen generell bevorzugt werden. Noch 1954 wurde von O.H. Wheeler ³¹⁸⁾ bei Cyclopentenylmethanol I und 2-Methylencyclopentanol II



ein höherer Gleichgewichtsanteil der exo-Form bei der Umlagerung von I und II gefordert. Mit Hilfe der Hydrierungswärmen kann heute jedoch eindeutig gezeigt werden ^{314) 315)}, daß auch beim Cyclopentan-Ringsystem das exo-Isomere ganz universell die weniger stabile Form darstellt. Allerdings liegen über exo-endo-Gleichgewichte des Cyclopentans noch relativ wenig Arbeiten vor. Ähnlich ist auch die Situation bei höhergliedrigen Ringssystemen, bei denen sich die Ausbildung einer endo-Doppelbindung als ebenfalls günstiger erweist ^{314) 315)}. Selbst das Vorhandensein eines Phenylrestes in III und IV ist nicht ausreichend ³¹⁹⁾, um im Gleichgewichtszustand die exo-Form zu begünstigen.



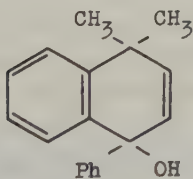
III



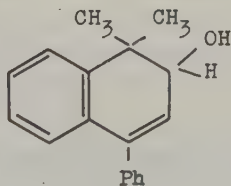
IV

Gleichgewichtslagen zwischen *exo*- und *endo*-Isomeren sind weiterhin von G. Baddeley ³²⁰⁾ angegeben und Stabilitätsunterschiede zwischen *exo*- und *endo*-Cyclohexan-Hydroxyverbindungen von O.H. Wheeler ³¹⁸⁾, C.A. Grob und J.A. Rumpf ³²¹⁾ herausgestellt worden.

Interessant wäre die Frage, ob allylische 1,3-Nitrogruppenverschiebungen bei dekonjugierten Nitrocyclopenten- und hexenen auch innerhalb des Ringsystems auftreten können. Diese Art der Allylumlagerung ist in der Literatur schon länger bekannt und von N.H. Cromwell und Mitarbeitern ³²²⁾ u.a. am Beispiel der Hydroxyverbindungen V und VI untersucht worden.

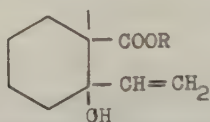


V

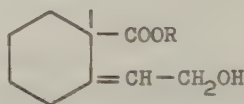


VI

Ebenso ist noch nicht geklärt, wie sich cyclische Nitroolefine im Vergleich mit den ungesättigten cyclischen Alkoholen VII und VIII verhalten, bei denen C.A. Grob und J.A. Rumpf ³²¹⁾



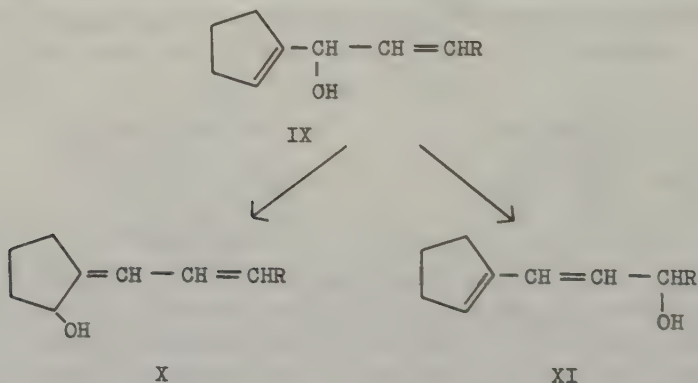
VII



VIII

eine größere Stabilität der Form VII aufgezeigt haben.

Untersuchungen über Ring- Seitenketten-Isomerisierungen cyclischer Nitroalkene, die E.A. Braude und Mitarbeiter ^{323) 324)} bereits an Cyclopentenylcarbinolen IX, X und XI und den Cyclohexenylhomologen studiert haben, stehen ebenfalls noch aus.

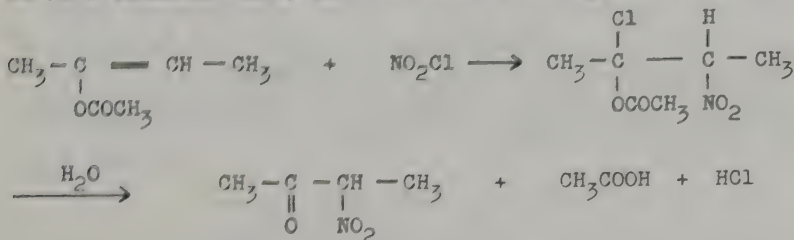


VIII. α -Nitroketone

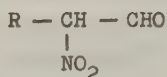
1) Literaturübersicht

α -Nitroketone sind bisher durch Oxidation von Nitroalkoholen (18) 26) 95) oder durch Einwirkung von Silbernitrit auf Halogenketone (325) dargestellt worden. Ebenso führt die Dampfphasennitrierung von Ketonen (326), die Nitrierung von Ketonen mit Alkylnitriten (327-330) und die C-Acylierung der Natrium- bzw. Lithiumsalze primärer Nitroparaffine mit Acylcyaniden und Acylhalogeniden (331) zum Ziel. Salze sekundärer Nitroparaffine reagieren nicht. Die Umsetzung von Ketoverbindungen mit Alkylnitriten im alkalischen Medium ist eine gute präparative Methode, während die Dampfphasennitrierung nur geringe Ausbeuten liefert, da Oxidations- und Spaltungsprozesse parallel laufen. Der Grundkörper der α -Nitroketoverbindungen, das Nitroacetone, ist schon 1901 von G. Harris durch Einwirkung der salpetrigen und der Salpetersäure auf Mesityloxid-oxim beschrieben worden (332). In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über das Reaktionsvermögen aliphatischer Nitroverbindungen prüften A. Dornow und Mitarbeiter das nicht sehr haltbare Nitroacetone (333). Durch Kondensation mit Aldehyden ist dabei u.a. die Synthese α,β -ungesättigter ω -Nitroketone gelungen. Über weitere Kondensationsreaktionen von Dicarbonylverbindungen mit Nitromethan, die in allerdings mäßigen Ausbeuten ebenfalls zu Nitroketonen führen, wird in der Literatur berichtet (334) 335).

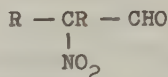
Neuere Arbeiten untersuchen die Anlagerung von Nitrylchlorid, Acetylnitrat, Butylnitrat, Distickstofftetroxid und Distickstofftetroxid im Gemisch mit Halogenen an Enoläther und Enolacetate (336). Die besten Ausbeuten erhält man bei der Umsetzung mit NO_2Cl . Den Reaktionsablauf für β -Nitrobutanon(2), das dabei zu 36 % erhalten wird, kann man sich wie folgt vorstellen:



α -Nitroaldehyde werden nach dem gleichen Verfahren synthetisiert. α -Nitroaldehyde der Struktur I sind auf Grund ihrer



I

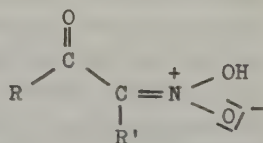
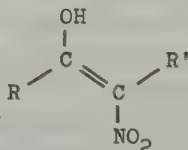
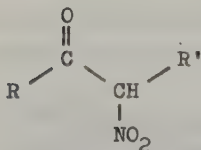


II

großen Polymerisationsneigung nur schwer zugänglich, dagegen können α -Nitroaldehyde der Struktur II unschwer isoliert werden. Selendioxid-Oxidation von Nitromethan liefert den Grundkörper Nitroacetaldehyd ³³⁷⁾, der sich aber rasch in Nitroessigsäure umwandelt ^{337) 338)}.

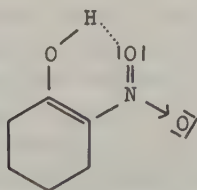
Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Ozonisierung eines dekonjugierten Nitroolefins mit einer endständigen Vinylgruppierung, die nach unseren bisherigen Erkenntnissen ebenfalls in die Stoffklasse der α -Nitroaldehyde führen sollte.

α -Nitroketone können in drei tautomeren Formen auftreten ³³⁹⁾:



K.H. Meyer und P. Wertheimer ³⁴⁰⁾ haben die Methode der Brom-Titration, die wesentlich zur Aufklärung des Keto-Enol-Gebietes beigetragen hat, auch auf Nitrokörper übertragen und mit ihrer Hilfe die Desmotropieerscheinungen bei α -Nitroacetophenon untersucht. Bei α -Nitroacetophenon stellt sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen Keton- und Enol-Struktur ein. Ausführliche Untersuchungen über dieses Nitroketonsystem haben die Erkenntnisse vertieft ^{341) 342)}.

R.D. Campbell und Ch.L. Pitzer ³⁴³⁾ zeigten mit Hilfe spektroskopischer Methoden, daß 2-Nitroindanon(1) in der reinen Enol-Form isolierbar ist. Zu den gleichen Ergebnissen kommen auch R.E. Schaub und Mitarbeiter ³⁴⁴⁾, die α -Nitroketo-Steroide untersucht haben. Keto-Enol-Gleichgewichte werden diskutiert und einige Nitroketon-Beispiele angegeben, bei denen auf Grund sterischer Einflüsse keine Enolformen auftreten können. Als vollständig enolisiertes cyclisches α -Nitroketon wird 3-Hydroxy-4-nitro-5-phenyl-3-pyrrolin-2-on beschrieben ³⁴⁵⁾. T. Simmons, R.F. Love und K.L. Kreuz beweisen ³³⁹⁾, daß acyclische α -Nitroketone im neutralen Medium im allgemeinen in der Ketoform vorliegen und daß z.B. α -Nitrocyclohexanon, als Repräsentant der alicyclischen Reihe, unter milden Bedingungen zu einem Tautomeren-Gemisch isomerisiert. Die Annahme, daß acyclische Nitroketone wirklich nicht in der Enol-Form vorliegen, geht aus der bekannten Wasserstoffbrückenbindung aliphatischer Nitroverbindungen hervor, die man bei aliphatischen Nitroketonen, die eine trans-Anordnung von Carbonyl- und Nitrogruppe zeigen, nicht beobachten kann. Die spektralen Daten von α -Nitrocycloalkanonen lassen die Ausbildung einer Enol-Form dagegen deutlich erkennen ³²⁹⁾.



Im IR-Spektrum treten bei ca. 1613 und 1515 cm^{-1} Banden auf, die der C=C-Absorption und der konjugierten Nitroschwingung der Enol-Form zuzuordnen sind. Andererseits findet man bei enolisierten α -Nitroketonen keine OH-Schwingung, was aber in guter Übereinstimmung mit den ebenfalls stark enolisierten cyclischen β -Ketoestern steht ³⁴⁶⁾, bei denen diese Bande auch nicht auftritt.

Weitere Arbeitskreise berichten über eine neue Umlagerung cyclischer α -Nitroketone, bei der in guter Übereinstimmung sowohl beim Nitrocampfer ³⁴⁷⁾, als auch bei α -Nitroketo-Steroiden ³⁴⁸⁾, N-Hydroxyimide entstehen. Über die Reaktionsprodukte von α -Nitroketonen und Mineralsäuren informieren T. Simmons et al. ³⁴⁹⁾. Einen Überblick über verschiedenartig verlaufende Spaltungsreaktionen geben A. Feuer und P.M. Pivawer ³⁵⁰⁾, deren Artikel zusätzlich eine Literaturübersicht über Abbau- und Umlagerungsreaktionen von α -Nitroketonen enthält.

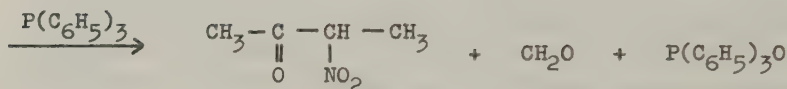
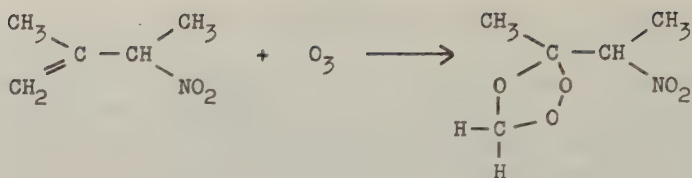
2) Ozonolyse von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2

In Analogie zur gelungenen Ozonspaltung der α,β -ungesättigten Nitroolefine 9 und 10 ist die Ozonolyse auch mit dem dekonjugierten Isomeren 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 durchgeführt worden. Einen Übersichtsartikel über die Reaktionen von Ozon mit organischen Verbindungen gibt P.S. Bailey ³⁵¹⁾.

Der Sauerstoff wird mit conc. Schwefelsäure, Calciumchlorid und Silicagel vorgetrocknet, bevor er durch eine mit Watte gefüllte Waschflasche dem Ozonisator zugeführt wird. Der Sauerstoff-Ozon-Strom wird in die methylenchloridhaltige Nitroolefinlösung eingeleitet, die sich in einem waschflaschenähnlichen Gefäß befindet, das mit Aceton-Trockeneis auf -78°C abgekühlt ist. Das Ende der Reaktion erkennt man an der Blaufärbung des überschüssigen Ozons im Reaktionsgefäß oder durch Ausscheidung von Jod aus einer nachgeschalteten Kaliumjodidlösung. Man leitet solange Stickstoff durch die Reaktionsmischung, bis wirklich alles überschüssige Ozon vertrieben ist. Die Ozonidlösung wird weiterhin bei tiefer Temperatur gehalten und in kleinen Portionen unter Rühren einer ebenfalls gekühlten Lösung von Triphenylphosphin in Methylenchlorid zugesetzt ^{352) 353)}.

Die reduktive Spaltung des Ozonids ist eine stark exotherme Reaktion. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt, der erwartete Formaldehyd mehrmals mit Wasser extrahiert und sofort zum Dimedon-Derivat umgesetzt. Festpunkt und IR-Spektrum charakterisieren den weißen, kristallinen Feststoff.

Das Methylenchlorid wird am Rotationsverdampfer entfernt und das entstandene α -Nitroketon mit verdünnter Alkalilösung vom zurückbleibenden Triphenylphosphinoxid abgetrennt. Die Alkalilösung wird vorsichtig angesäuert, mit Äther extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält ein hellgelbes Öl, das durch vorsichtige Destillation gereinigt wird.



Das IR-Spektrum zeigt, daß bei der Ozonolyse von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 erwartungsgemäß ein Nitroketon entstanden ist. Die Carbonylbande liegt bei 1725 cm^{-1} , asymmetrische und symmetrische Nitrovalenzschwingungen sind bei 1555 cm^{-1} und 1365 cm^{-1} zu erkennen.

Nach dem NMR-Spektrum kann nur 2-Nitrobutanon(3) vorliegen.

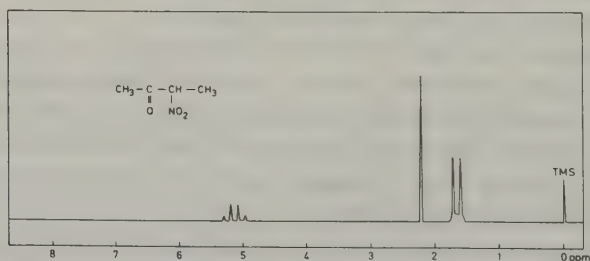
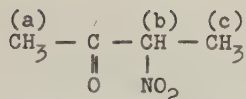


Abb. 61 NMR-Spektrum von 2-Nitrobutanon(3)



Das NMR-Spektrum von 2-Nitrobutanon(3) zeigt drei Arten von Protonen im Verhältnis 3:3:1. Das Protonensignal von b bei $\delta = 5.13$ ppm ist zu einem Quartett, das Signal der Methylgruppe c zu einem Dublett aufgespalten ($\delta = 1.65$ ppm). Die Kopplungskonstante beträgt $J_{bc} = 6.75$ Hz. Das Singulett bei $\delta = 2.2$ ppm wird den nicht koppelnden Protonen a zugeordnet.

Die Ozonolyse β,γ -ungesättigter Nitroolefine stellt einen neuen Syntheseweg in die Stoffklasse der α -Nitroketone dar. Ausführliche Versuche zur gezielten Synthese von α -Nitroketonen, durch Ozonabbau entsprechend substituierter dekonjugierter Nitroverbindungen, sind in unserem Institut noch nicht durchgeführt worden, wie überhaupt genauere Untersuchungen noch ausstehen. Die Möglichkeit einer präparativen Anwendung bleibt deshalb vorerst in Frage gestellt.

C. Experimenteller Teil

Allgemeines

Die angegebenen Siedepunkte sind unkorrigiert, die dazugehörigen Druckangaben wurden mit Hilfe eines einfachen McLeod-Manometers erhalten.

Die verwendeten Lösungsmittel Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, n-Heptan und Benzol sind unmittelbar vor Gebrauch durch eine Säule mit basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt. I) filtriert worden.

Die als Katalysatoren verwendeten Amine sind grundsätzlich in gereinigter Form eingesetzt worden. Triäthylamin wurde über Natriumdraht im Stickstoffstrom gerückflußt und anschließend destilliert.

Die UV-Spektren wurden von $1.25 \cdot 10^{-4}$ m, $2.5 \cdot 10^{-4}$ m und $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen in n-Heptan mit einem Leitz-Unicam-Gerät SP 800, die IR-Spektren von Kapillarfällen mit einem Beckman-Gerät IR 12 aufgenommen.

Herrn Dr. A. Haag danke ich für die Anleitung zur Aufnahme und für wertvolle Diskussionen bei der Auswertung.

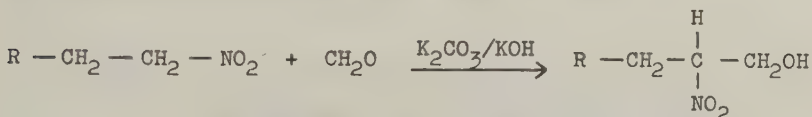
Die NMR-Spektren wurden am japanischen Gerät Jeol (60 MHz) gemessen. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Tetrachlorkohlenstoff. Für die Aufnahme sei meinen Kollegen herzlich gedankt.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei Herrn H. Zankl für die Ausführung der Elementaranalysen und bei Frl. U. Winkler für die mit großer Sorgfalt durchgeführten Arbeiten auf dem Gebiet der analytischen und präparativen Gaschromatographie.

I. Kondensationen von Nitroalkanen mit Aldehyden und Ketonen

1) Umsetzung von Nitroalkanen und Formaldehyd

a) Pottasche und Kaliumhydroxid als Katalysator ⁵²⁾

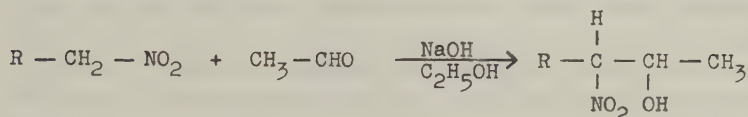


Eine äquimolekulare Mischung aus Nitroalkan und 40 %iger wässriger Formalinlösung wird in einem 500 ml-Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter versehen ist, zur Reaktion gebracht. Dabei läßt man zu 0.845 Mol Nitroalkan, das mit 4 g Pottasche und einigen Tropfen Kaliumhydroxidlösung versetzt wurde, innerhalb von fünf Minuten unter kräftigem Rühren 0.845 Mol Formalin (25.4 g Formaldehyd = 63.1 g Formalinlösung) rasch zutropfen. Die Mischung der beiden Komponenten reagiert nicht spontan. Pottasche allein bleibt ohne Wirkung, aber schon eine Spur Kaliumhydroxidlösung bringt die Reaktion in Gang. Die zunächst noch klare Mischung erwärmt sich nach und nach bis zu einer bestimmten Temperatur, die nur selten 50°C übersteigt. Es entsteht ein weißes, trübes Gemisch, das nach weiteren 60 Minuten eine kräftige Gelbfärbung aufweist und sich langsam wieder auf Raumtemperatur abkühlt. Nach mehreren Tagen wird mit Äther versetzt und die ätherische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich auf der Oberfläche ein gelbes Öl abscheidet. Man nimmt mit Äther auf und neutralisiert mit gesättigter Kochsalzlösung. Die vereinten ätherischen Lösungen werden gründlich mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird über eine kleine Kolonne am Wasserbad entfernt und der gebildete Nitroalkohol im Ölvakuum fraktioniert destilliert.

b) Natriummethylat als Katalysator

Diese Methode geht über die Natriumsalze der Nitroalkohole und wurde von J.C. Earl et al. ³⁵⁴⁾ entwickelt und von

2) Umsetzung von Nitroalkanen und Acetaldehyd ¹⁴⁾



2 Mol Nitroalkan, 100 ml 95 %iger Äthylalkohol und 4 ml 10n NaOH-Lösung werden in einen 1 l - Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Tropftrichter versehen ist. Unter heftigem Rühren läßt man 2 Mol frisch destillierten Acetaldehyd in dem Maße zutropfen, daß die Reaktionstemperatur nicht über 30 - 35°C steigt. Nachdem man ca. 2/3 des Aldehyds zugegeben hat, fügt man nochmals 4 ml 10n NaOH-Lösung und 15 ml Wasser zur gelblichen Reaktionsmischung hinzu. Nach beendeter Aldehyd-Zugabe hält man das Gemisch 4 Tage bei einer Temperatur von 35 - 40°C. Anschließend stellt man mit halbkonzentrierter Salzsäure einen pH-Wert von ungefähr 6 ein. Man extrahiert mehrere Male mit Äther und wäscht die vereinten Ätherfraktionen mit gesättigter Kochsalzlösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und reinigt den Rückstand durch fraktionierte Destillation im Vakuum.

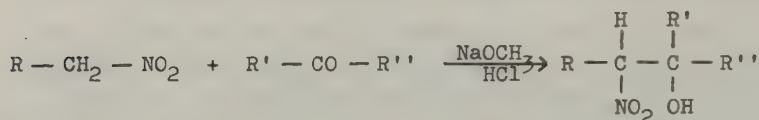
3) Umsetzung von Nitroalkanen mit höheren Aldehyden ¹⁷⁾



Zu einer eisgekühlten Mischung aus 0.33 Mol Nitroalkan, 0.33 Mol frisch destilliertem Aldehyd und 70 ml Wasser werden unter starkem Rühren 43 ml 33 %ige Kaliumhydroxidlösung portionsweise hinzugefügt. Nach 20 Minuten ist eine klare, gelbe Lösung entstanden, die noch 70 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, wobei oft ein Farbumschlag ins orange-braune auftritt. Die Reaktionsmischung wird ausgeäthert, der Rückstand mit Eisstückchen versetzt und unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das abgeschiedene grün-gelbe Öl wird in Äther

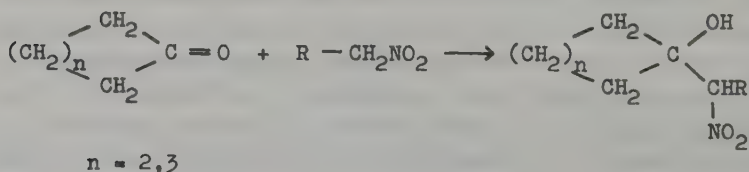
aufgenommen, die ätherische Schicht zur Entfernung der Säure zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und die vereinten Ätherlösungen über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther am Rotationsverdampfer entfernt worden ist, verbleiben tief-rot gefärbte Flüssigkeiten als Rückstände. Die anschließende Destillation wird im Ölvakuum durchgeführt. Nach einem geringen Vorlauf geht der reine Nitroalkohol als farblose oder gelbliche Flüssigkeit über.

4) Umsetzung von Nitroalkanen mit aliphatischen Ketonen ²⁸⁾



Zu einer Mischung aus 4 Mol Nitroalkan und ca. 22 Mol Keton wird bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß und sehr gutem Rühren eine frisch zubereitete Natriummethylatlösung aus 0.35 Mol Natrium und 80 ml absolutem Methanol gegeben. Das Natriumsalz des Nitroalkohols scheidet sich sofort als weißer Niederschlag ab. Die Reaktionsmischung wird 7 Tage gerührt und anschließend mit conc. Salzsäure angesäuert. Die gelbliche Suspension schlägt zunächst in einen grünlichen Farbton um, wird später gelb-braun, um im sauren Medium eine hellgelb-grüne Färbung aufzuweisen. Das ausgeschiedene Natriumchlorid wird abfiltriert, nachgewaschen und das überschüssige Aceton am Rotationsverdampfer im Vakuum abgezogen. Die fraktionierte Destillation erfolgt im Wasserstrahl- oder Ölvakuum und liefert die gewünschten Kondensationsprodukte, die nach einem meist umfangreichen Vorlauf konstant übergehen.

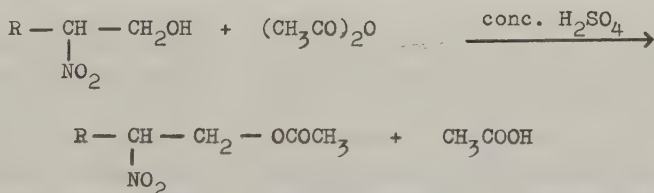
5) Umsetzung von Nitroalkanen mit cyclischen Ketonen ³⁸⁾



Zu einer Mischung aus 6 Mol Cyclohexanon (2 Mol Cyclopentanon) und 2 Mol Nitroalkan läßt man langsam 12.5 g Natriummethylat in Methanol zutropfen. Die Temperatur wird mit einem Eisbad 48 Stunden bei ca. 0°C gehalten. Man neutralisiert mit verd. Salzsäure, extrahiert mit Äther, wäscht mit Wasser und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der rohe Nitroalkohol im Ölvakuum über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

II. Nitroalkylacetate

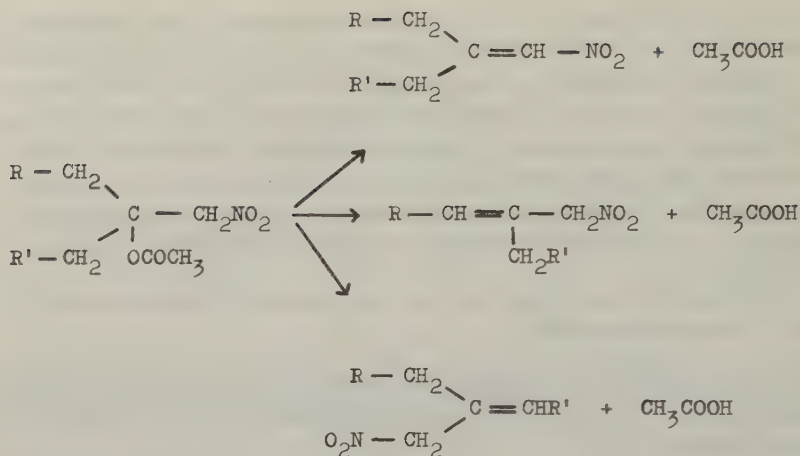
Die Acetylierung der Nitroalkohole erfolgt mit Acetanhydrid und wird nach einer Vorschrift von H. Shechter und J.W. Shepherd ⁴⁹⁾ durchgeführt.



In einen 500 ml Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 0.26 Mol des Nitroalkohols und 3 - 4 Tropfen conc. Schwefelsäure gegeben. Der Kolbeninhalt wird mit einem Ölbad auf 70 - 80°C erwärmt und 0.31 Mol Acetanhydrid (20 % Überschuß) unter kräftigem Rühren innerhalb einer halben Stunde langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird nach beendeter Zugabe des Acetanhydrids noch ca. 1 - 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur gehalten. Die entstandene tief-rote Lösung wird im Ölvakuum fraktioniert destilliert.

III. Nitroolefine aus Nitroalkylacetaten ⁶⁵⁾

β-Nitroalkylacetate besitzen oft mehrere Möglichkeiten der Essigsäureabspaltung, die entsprechenden Nitroolefine werden durch gaschromatographische Analyse der Pyrolysenprodukte nachgewiesen.



Der Weg über die Nitroalkylester sollte nach Literaturangaben überwiegend zu konjugierten Isomeren führen. Wir konnten in einigen Fällen einen ziemlich hohen Prozentsatz an dekonjugierten Formen nachweisen. Thermische Umlagerungen und basenkatalysierte Isomerisierungen sind unter den Bedingungen der Eliminierung jedoch nicht auszuschließen, so daß keine endgültige Klarheit darüber besteht, ob das Auftreten der dekonjugierten Isomeren wirklich auf die Spaltung der Nitroalkylacetate oder auf nachfolgende Isomerisierungsvorgänge zurückzuführen ist.

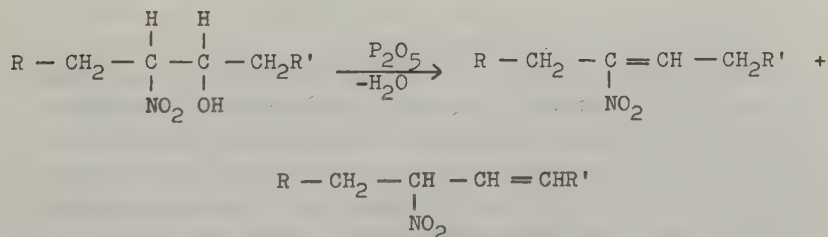
Die Eliminierung der Essigsäure erfolgt nach einer Vorschrift von H.B. Hass, A.G. Susie und R.L. Heider ⁶⁵⁾, die pro Mol Soda 2 Mol Nitroalkylacetat einsetzen und eine Reaktionsdauer von ca. 6 Stunden angeben. Die Ausbeuten konnten in einigen Fällen durch sinnvolle Variation der Reaktionszeit und der Natriumcarbonatmenge entscheidend erhöht werden.

In einen 250 ml Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler mit Trockenrohr versehen ist, werden 0.5 Mol Nitroalkylacetat zusammen mit 150 ml wasserfreiem Benzol und 0.25 Mol (bzw. 1 Mol) Natriumcarbonat gegeben. Die Suspension wird mit Hilfe eines

Magnetrührers kräftig in Bewegung gehalten und mit einem Ölbad zum Sieden erhitzt. Unter starkem Schäumen färbt sich die Reaktionsmischung bald gelb. Der Verlauf der Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt und dann abgebrochen, wenn keine wesentliche Zunahme der Nitroolefinmenge zu beobachten ist. Die Salzmasse wird abfiltriert und gründlich mit Benzol oder Äther nachgewaschen. Der Filtrerrückstand wird in Wasser gelöst, mehrmals gut mit Äther extrahiert und die vereinten organischen Phasen zur Entfernung von Säure einige Male kräftig mit gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

IV. Nitroolefine aus Nitroalkoholen 48)

Durch die Methode der direkten Wasserabspaltung entstehen nach Literaturangaben Gemische konjugierter und dekonjugierter Nitroalkene, in denen die dekonjugierten Formen jedoch deutlich überwiegen.

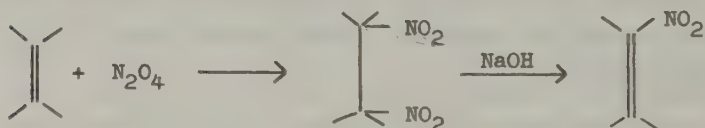


Die Gesamtausbeute an Nitroolefinen ist meist sehr gering, so daß in Abänderung der Literaturangaben höhersiedende Lösungsmittel und längere Reaktionszeiten zum Ziel führen sollten.

Ein Gewichtsanteil Nitroalkohol und acht Gewichtsanteile Toluol werden in einen 1 l - Dreihalskolben gegeben, der mit Rührer und Rückflußkühler (mit Trockenrohr) versehen ist. Zu dieser Lösung werden unter heftigem Rühren rasch zwei Gewichtsteile

Phosphorpentoxid hinzugefügt. Das Toluol wird zum Sieden erhitzt. Das Einsetzen der Reaktion zeigt sich durch eine plötzliche Verfärbung des Kolbeninhalts an. Gelb-braune Gase entweichen in den Kühler. Unter fortgesetztem kräftigem Rühren wird die Mischung noch einige Stunden unter Rückfluß gehalten. Man dekantiert die braun-schwarze Flüssigkeit vom Phosphorpentoxid ab und wäscht den Rückstand mehrmals mit heißem Toluol. Das Lösungsmittel wird durch Destillation entfernt und der Rückstand über eine 10 cm Vigreux-Kolonne gereinigt. Die Ausbeuten sind im allgemeinen recht gering und lassen sich auch dann nicht merklich verbessern, wenn man den Nitroalkohol bei Raumtemperatur zu einer Mischung aus Toluol und Phosphorpentoxid zutropfen läßt und anschließend mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt.

V. Anlagerung von Distickstofftetroxid an Olefine ⁷³⁾



0.36 Mol N_2O_4 werden in 36 g Äther gelöst und bei einer Temperatur von 0°C im Verlaufe von 1 1/2 Stunden in Gegenwart eines schwachen Sauerstoffstroms einer gerührten Lösung von 0.36 Mol Olefin in 220 g Äther zugesetzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in 200 ml Wasser eingetragen. Man läßt über Nacht stehen, trennt den unlöslichen Rückstand von der wässrigen Phase ab und wäscht ihn mehrere Male mit Wasser. Die vereinten wässrigen Extrakte enthalten den Nitroalkohol, der mit Äther ausgeschüttelt werden kann. Das unlösliche Öl wird zum Trocknen mit 20 ml Benzol versetzt und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Das gewünschte Dinitroalkan wird durch Destillation erhalten.

0.256 Mol der 1.2-Dinitroverbindung werden in 250 ml Äther gelöst und unter Rühren 10.25 g NaOH in 200 ml Wasser langsam

zugegeben. Man rührt 5 Stunden bei Raumtemperatur, trennt die wässrige Phase ab und säuert mit 50 %igem Eisessig an, wobei sich ein gelbes Öl abscheidet. Nachdem man die wässrige Phase noch einige Male mit Äther extrahiert hat, werden die organischen Phasen vereint, das Lösungsmittel nach dem Trocknen entfernt und das rohe Nitroolefin zur Reinigung über eine Kolonne destilliert. Erhält man nach dem Ansäuern mit Essigsäure ein braun gefärbtes Öl, so hat sich eine anschließende Wasserdampfdestillation zur Reinigung des Rohproduktes gut bewährt. Das Destillat wird ebenfalls mit Äther extrahiert und analog oben weiterverarbeitet.

VI. Darstellung der isomeren Nitroolefine $C_5H_9NO_2$

3-Nitro-2-methylbutanol(2) . - Man erhält es aus Aceton und Nitroäthan mit Natriummethylat nach Lit.²⁸⁾. Gelbliche, ölige Flüssigkeit, die bei $-33^{\circ}C$ zu einem weißen Feststoff erstarrt. Ausbeute 10 % d.Th., Sdp.₁₁ = $80^{\circ}C$.

Acetat ⁴⁹⁾: Schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute 91 % d.Th., Sdp._{0.4} = $56^{\circ}C$.

2-Nitro-3-methylbuten(2) 1 und 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 . - Zur Abspaltung von Essigsäure (modifiziert nach Lit.⁶⁵⁾)

werden 52.5 g (0.3 Mol) 3-Nitro-2-methylbutylacetat(2) und 63.5 g (0.6 Mol) wasserfreies Natriumcarbonat in 100 ccm absolutem Benzol zum Sieden erhitzt. Unter starkem Schäumen färbt sich der Ansatz bald gelb. Nach 6 Tagen wird das Salzgemisch abfiltriert und gründlich mit Benzol ausgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Pottasche getrocknet und im Vakuum vom Benzol befreit. Man erhält 15.7 g (45.5 %) rohes Gemisch aus 1 (67 %) und 2 (33 %) als tiefrote Flüssigkeit, die über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert wird: 2 geht als erste Fraktion bei 50 - $51^{\circ}C/14$ Torr als farblose Flüssigkeit über, die durch präparative Gaschromatographie in 99.8 %iger Reinheit erhalten wird. Es folgt 1 beim Sdp.₁₄ = 66 - $67^{\circ}C$ als gelbe Flüssigkeit, deren Reinheit nach präparativer Gaschromatographie 99.9 % beträgt. Beide Substanzen besitzen einen starken, charakteristischen Eigengeruch, weisen jedoch keine tränenreizende Wirkung auf.

Bei Raumtemperatur sind die Stoffe längere Zeit haltbar. Erst nach mehreren Wochen färbt sich die dekonjugierte Verbindung gelblich, d.h. sie lagert sich teilweise in die konjugierte Form um.

Die Dehydratisierung von 45 g 3-Nitro-2-methylbutanol(2) mit Phosphorpentoxid in Toluol liefert 10.7 g (27.6 % d.Th.) eines Nitroolefingemischs, das aus den Verbindungen 2 (38.4 %), 3 (45.4 %) und 4 (16.2 %) besteht. Über das Entstehen von 3 und 4 ist bereits in Kapitel V berichtet worden.

1-Nitro-2-methylbutanol(2) . - Man erhält es aus Butanon und Nitromethan mit Natriummethylat nach Lit.³⁸⁾. Gelbe, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 5 % d.Th., Sdp.₁₁ = 85 - 86°C.

Als Nebenprodukt entsteht durch Kondensation zweier Moleküle Methyläthylketon 3-Methylhepten-3-on(5)³⁸⁾.

Acetat⁴⁹⁾: Farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 62 % d.Th., Sdp._{0.05} = 53 - 54°C.

Isomere Olefine 3, 4, 6, 7 und 8 . - Nach Lit.⁶⁵⁾ erhält man bei der Umsetzung von 1-Nitro-2-methylbutyl-2-acetat mit Natriumcarbonat in siedendem Benzol ein Nitroolefin-Gemisch vom Sdp.₁₆ = 70 - 76°C zu 80 % d.Th., das durch präparative Gaschromatographie getrennt wird.

trans-1-Nitro-2-methylbuten(2) 3 . - Schwach gelbe Flüssigkeit; Reinheitsgrad 98.8 %.

cis-1-Nitro-2-methylbuten(2) 4 . - Gelbliche Flüssigkeit; Reinheitsgrad 97.5 %.

α -1-Nitro-2-methylbuten(1) 6 . - Gelbe Flüssigkeit; Reinheitsgrad > 96 %.

β -1-Nitro-2-methylbuten(1) 7 . - Gelbe Flüssigkeit; Reinheitsgrad > 96 %.

2-Nitromethylbuten(1) 8 . - Farblose Flüssigkeit; Reinheitsgrad > 97.5 %.

Für die Reinheit der erhaltenen Isomeren 6, 7 und 8 läßt sich nur eine untere Grenze angeben, da schon bei der gaschromatographischen Bestimmung eine geringfügige Umlagerung stattfindet.

1-Nitro-3-methylbutanol(2) . - Man erhält es aus Isobutyraldehyd und Nitromethan mit 33 %iger Kaliumhydroxidlösung nach Lit.¹⁷⁾. Farblose ölige Flüssigkeit. Ausbeute 50.2 % d.Th., Sdp._{0.5} = 67 - 68°C.

Acetat ⁴⁹⁾: Gelbliche, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 88.5 % d.Th., Sdp.₁ = 84 - 86°C.

1-Nitro-3-methylbuten(1) 9 ⁶⁵⁾. - Man erhält es bei der Umsetzung von 1-Nitro-3-methylbutyl-2-acetat mit Natriumcarbonat in siedendem Benzol. Ausbeute 60 % d.Th., Sdp.₁₄ = 66°C. Gelbe, stark tränenreizende Flüssigkeit, deren Reinheit nach präparativer Gaschromatographie 99.8 % beträgt.

1-Nitro-pentanol(2) . - Es entsteht aus n-Butyraldehyd und Nitromethan ¹⁷⁾. Tief gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 34 % d.Th., Sdp._{0.4} = 68 - 70°C.

Acetat ⁴⁹⁾: Ausbeute 63.5 % d.Th., Sdp._{0.05} = 60 - 62°C.

1-Nitropentyl-2-acetat geht bei der Destillation farblos über, färbt sich aber bei Raumtemperatur bald gelb.

1-Nitropenten(1) 11 . - Nach Lit.⁶⁵⁾ erhält man bei der Umsetzung von 1-Nitropentyl-2-acetat mit Soda in siedendem Benzol ein Nitroolefingemisch. Ausbeute 41 % d. Theorie. Die erste Fraktion (5.5 %) geht bei 61 - 62°C/15 Torr als farblose Flüssigkeit über. Dabei handelt es sich auf Grund der spektroskopischen Daten um das cis-trans-Gemisch der dekonjugierten Verbindung 1-Nitropenten(2) 5. Eine Trennung der geometrischen Isomeren mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie ist nicht gelungen. Als zweite Fraktion folgt 9 (94.5 %) beim Sdp.₁₅ = 75 - 76°C als gelbe Flüssigkeit, deren Reinheit nach präparativer Gaschromatographie 98.5 % beträgt. Das konjugierte Isomere 9 besitzt eine sehr starke tränenreizende Wirkung.

Die direkte Wasserabspaltung aus 1-Nitropentanol(2) mit Phosphorpentoxid in absolutem Benzol ⁴⁸⁾ liefert ein Nitroolefingemisch zu 13.5 % d. Theorie. Darin ist 11 zu 23.0 % und 5 zu 77.0 % enthalten.

3-Nitropentanol(2) . - Man erhält es aus Acetaldehyd und 1-Nitropropan nach Lit.¹⁷⁾. Leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 33 % d.Th., Sdp._{0.05} = 56 - 57°C. Acetat⁴⁹⁾: Ausbeute 89 % d.Th., Sdp._{0.15} = 67°C. Farblose, ölige Flüssigkeit.

Isomere Olefine 29 und 31 . - Nach Lit.⁶⁵⁾ erhält man aus dem Acetat ein Nitroolefingemisch (29 : 93.0 % und 31 : 5.0 %) vom Sdp.₁₅ = 63 - 65°C zu 43.5 % d. Theorie, das durch präparative Gaschromatographie getrennt wird. Die dritte Verbindung (2.0 %) konnte nicht isoliert werden.

α -3-Nitropenten(2) 29 . - Gelbe, tränenreizende Flüssigkeit, Reinheitsgrad 100 %.

β -3-Nitropenten(2) 31 . - Gelbe, tränenreizende Flüssigkeit, Reinheitsgrad 99.7 %.

2-Nitropentanol(3) . - Der farblose, ölige Nitroalkohol entsteht nach Lit.¹⁷⁾ bei der Umsetzung von Propionaldehyd und Nitroäthan. Die Ausbeute beträgt aber nur 5 % d.Th. vom Sdp.₂ = 71°C, da das Kondensationsprodukt bereits bei der Destillation unter Wasserabspaltung in das gewünschte Nitroolefin 30 übergeht. Gegen Ende der Destillation erfolgte eine heftige Explosion.

2-Nitropenten(2) 30 . - Aus dem Nitroalkohol durch Pyrolyse. Die Reinheit beträgt nach der Destillation bereits 99.4 %. Sdp.₂ = 44°C. Tief gelb gefärbte, stark tränenreizende Flüssigkeit, Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.9 %.

2-Nitro-3-methylbutanol(1) . - Die Darstellung erfolgt aus α -Nitroisobutan^{x)} und Formaldehyd⁵²⁾. Leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit, die bei -33°C kristallisiert. Ausbeute 58.5 % d.Th., Sdp._{1.1} = 78 - 80°C. Acetat: Mit Acetanhydrid nach Lit.⁴⁹⁾. Ausbeute 93.5 % d.Th., Sdp._{0.1} = 76°C.

x) Die Nitroverbindung gewinnt man aus Isobutyljodid und Silbernitrit nach einer Vorschrift von N. Kornblum, B. Taub und H.E. Ungnade³⁵⁹⁾.

2-Nitro-3-methylbuten(1) 10 . - Zur Abspaltung von Essigsäure (modifiziert nach Lit.⁶⁵⁾) werden 10 g (0.057 Mol) 2-Nitro-3-methylbutyl-1-acetat und 12.1 g (0.114 Mol) wasserfreies Natriumcarbonat in 35 ml absolutem Benzol zum Sieden erhitzt (250 ccm-Zweihalskolben, Magnetprüher, Rückflußkühler mit Hg-Ventil). Nach 20 Stunden wird die Salzmasse abfiltriert und gründlich mit Benzol ausgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Pottasche getrocknet, das Benzol über eine kleine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der orange-braune Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Sdp.₁₂ = 40 - 42°C. Ausbeute 35 % d. Theorie. Gelbe, stark tränenreizende Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt, bei -33°C jedoch wochenlang haltbar ist. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.8 %.

2-Nitropentanol(1) . - Man erhält es aus 1-Nitrobutan und Formaldehyd nach Lit.⁵²). Farblose, ölige Flüssigkeit, Ausbeute 49.0 % d.Th., Sdp._{0.3} = 75 - 76°C. Acetat ⁴⁹⁾: Ausbeute 79 % d.Th., Sdp._{0.1} = 56 - 57°C. Farbloses Öl.

2-Nitropenten(1) 12 . - Die Essigsäureeliminierung erfolgt nach Lit.⁶⁵). Dabei erhält man eine gelbe, stark tränenreizende Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ = 55 - 56°C. Ausbeute 24 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 100 %.

2-Nitro-2-methylbutanol(3) . - Der Nitroalkohol wird nach Lit.¹⁷) aus Acetaldehyd und 2-Nitropropan erhalten. Gelblich-grüne, ölige Flüssigkeit, die bei -33°C kristallisiert. Ausbeute 31.8 % d. Theorie, Sdp._{0.1} = 44 - 45°C.

Acetat ⁴⁹⁾: Farblose, ölige Flüssigkeit, die bei -33°C kristallisiert. Ausbeute 76 % d.Th., Sdp._{0.2} = 56 - 57°C.

2-Nitro-2-methylbuten(3) . - Ebensowenig wie die Essigsäureeliminierung aus 2-Nitro-2-methylbutyl-3-acetat mit Natriumcarbonat in absolutem Benzol ⁶⁵⁾, führt die Dehydratisierung von 2-Nitro-2-methylbutanol(3) mit Phosphorpentoxid, Phthalsäureanhydrid oder Kaliumhydrogensulfat zu dem gewünschten Nitroolefin.

Käufliches 2-Nitropropan (Schuchardt) enthält mehrere Pro-
zente 1-Nitropropan und Nitroäthan, die nach der Konden-
sation mit Acetaldehyd, der anschließenden Acetylierung und
Pyrolyse als α -3-Nitropenten(2) 29 und 2-Nitrobuten(2) 296)
auftraten und durch präparative Gaschromatographie isoliert
werden konnten. Die Identifizierung erfolgte an Hand unab-
hängig synthetisierter Vergleichspräparate.

VII. Darstellung der isomeren Nitroolefine $C_6H_{11}NO_2$

1-Nitro-4-methylpentanol(2) . - Die Darstellung erfolgt nach
Lit.¹⁷⁾ aus Isovaleraldehyd und Nitromethan. Gelbe, ölige
Flüssigkeit. Sdp._{0.3} = 71 - 72°C, Ausbeute 36 % d. Theorie.
Acetat ⁴⁹⁾: Schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute 78 % d.Th., Sdp._{0.15} = 73 - 74°C.

1-Nitro-4-methylpenten(1) 12 . - Aus dem Acetat nach Lit.⁶⁵⁾.
Schwach gelb gefärbte, stark tränenreizende Flüssigkeit.
Ausbeute 26.5 % d.Th., Sdp.₁₈ = 74 - 75°C. Reinheit durch
präparative Gaschromatographie 98.3 %.

1-Nitrohexen(1) 15 . - Die Synthese von 15 erfolgt durch basen-
katalysierte Isomerisierung der Verbindung 16. Eine Lösung von
1.5 g 2-Nitrohexen(1) 16 in 13.5 ml absolutem Äther versetzt
man mit 15 mg Triäthylamin und läßt 2 Tage bei Raumtemperatur
stehen. Nach dieser Zeit kann man im Gaschromatogramm 56 %
1.2-Umlagerungsprodukt 15 erkennen. Zur Entfernung des ba-
sischen Katalysators filtriert man durch Kieselgur, das mit
5 % Orthophosphorsäure belegt ist. Das Lösungsmittel wird am
Rotationsverdampfer abgezogen, die Trennung des Isomerenge-
misches erfolgt durch präparative Gaschromatographie. Gelbe,
tränenreizende Flüssigkeit. Ausbeute 0.3 g. Reinheit 96.5 %.

1-Nitro-3.3-dimethylbutanol(2) . - Man erhält es aus Pival-
aldehyd und Nitromethan ¹⁷⁾. Farblose, ölige Flüssigkeit,
die bei -33°C kristallisiert. Ausbeute 30 % d.Th., Sdp._{0.2} =
58°C.

Acetat ⁴⁹⁾: Farbloses, pfefferminzartig riechendes Öl.
Ausbeute 86 % d.Th., Sdp._{0.1} = 69 - 70°C.

1-Nitro-3.3-dimethylbuten(1) 19 . - Die Umsetzung von 1-Nitro-2-acetoxy-3.3-dimethylbutan mit Natriumcarbonat in siedendem Benzol ⁶⁵⁾ liefert ein Produkt, dessen Reinheit nach fraktionierter Destillation über eine 10 cm Vigreux-Kolonne bereits 100 % beträgt. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei -33°C in fast farblosen Kristallen vorliegt. Ausbeute 66.2 % d.Th., Sdp.₁₂ = 72°C .

2-Nitro-4-methylpentanol(1) . - Es entsteht aus 1-Nitro-3-methylbutan ^{x)} und Formaldehyd nach Lit.⁵²⁾. Leicht gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei -33°C in farblosen Kristallen vorliegt. Ausbeute 63.5 % d.Th., Sdp._{0.1} = $79 - 80^{\circ}\text{C}$.
Acetat ⁴⁹⁾: Schwach gelblich gefärbtes Öl. Ausbeute 84.5 % d.Th., Sdp._{0.4} = 77°C .

2-Nitro-4-methylpenten(1) 14 . - Bei der Umsetzung des Acetats nach Lit.⁶⁵⁾ erhält man 14 als gelb-grüne, tränenreizende Flüssigkeit, die bei -33°C kristallisiert. Die Reinheit beträgt nach der Destillation über eine 10 cm Vigreux-Kolonne bereits 100 %. Ausbeute 37.3 % d.Th., Sdp.₂₂ = $68 - 69^{\circ}\text{C}$.

2-Nitrohexanol(1) . - Man gewinnt es durch Kondensation von 1-Nitropentan und Formaldehyd ⁵²⁾. Schwach gelbe, ölige Flüssigkeit, kristallisiert bei -33°C . Ausbeute 56.6 % d.Th., Sdp._{0.05} = 85°C .

Acetat: Mit Acetanhydrid ⁴⁹⁾. Farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 83.8 % d.Th., Sdp._{0.05} = 68°C .

2-Nitrohexen(1) 16 . - Es entsteht aus dem Acetat nach Lit.⁶⁵⁾. Gelb-grüne, stark tränenreizende Flüssigkeit. Reinheit durch Destillation 100 %. Ausbeute 49.6 % d.Th., Sdp.₂₄ = $74 - 75^{\circ}\text{C}$.

x) Die Nitroverbindung erhält man bei der Umsetzung von Isoamyljodid mit Silbernitrit nach einer Vorschrift von N. Kornblum, B. Taub und H.E. Ungnade ³⁵⁹⁾.

2-Nitro-4-methylpentanol(3) . - Die Darstellung erfolgt aus frisch destilliertem Isobutyraldehyd und Nitroäthan ¹⁷⁾.

Schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} = 60 - 62°C. Ausbeute 34.0 % d. Theorie.

Acetat ⁴⁹⁾: Farblose Flüssigkeit. Ausbeute 54.4 % d. Th., Sdp._{0.05} = 62 - 63°C.

2-Nitro-4-methylpenten(2) 21 . - Man gewinnt es durch Umsetzung des Acetats mit Soda in siedendem Benzol ⁶⁵⁾.

Stechend riechende, gelbe Flüssigkeit. Ausbeute 36.6 % d. Th., Sdp.₁₃ = 73°C. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.9 %.

2-Nitrohexanol(3) . - Man erhält es aus n-Butyraldehyd und Nitroäthan ¹⁷⁾. Gelbes Öl vom Sdp._{0.5} = 70 - 72°C, Ausbeute 40 % d. Theorie.

Acetat ⁴⁹⁾: Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Ausbeute 67.8 % d. Th., Sdp._{0.1} = 65 - 66°C.

cis-2-Nitrohexen(2) 23 . - Nach Lit. ⁶⁵⁾ erhält man ein Nitroolefingemisch vom Sdp.₁₈ = 83 - 84°C, in dem neben cis-2-Nitrohexen(2) 23 (93 %) noch zu ca. 7 % trans-2-Nitrohexen(2) und 2-Nitrohexen(3) 23a vorhanden sind. Ausbeute 49.5 % d. Theorie. Das trans-Isomere und die dekonjugierte Verbindung besitzen identische Retentionszeiten und sind durch präparative Gaschromatographie nicht zu trennen.

cis-2-Nitrohexen(2) 23 ist eine gelbe, tränenreizende Flüssigkeit, deren Reinheit nach präparativer Gaschromatographie 99.6 % beträgt.

3-Nitro-4-methylpentanol(2) . - Der Nitroalkohol wird aus α -Nitroisobutan und Acetaldehyd gewonnen ¹⁴⁾. Gelbe, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 48.6 % d. Th., Sdp._{0.2} = 50 - 52°C. Acetat ⁴⁹⁾: Farblose, ölige Flüssigkeit. Sdp._{0.15} = 54 - 56°C, Ausbeute 80.3 % d. Theorie.

3-Nitro-4-methylpenten(2) 22 . - Die Essigsäureabspaltung aus dem Acetat erfolgt nach Lit. ⁶⁵⁾. Gelbe, stechend riechende Flüssigkeit, Sdp.₂₂ = 73 - 74°C. Ausbeute 41.2 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.8 %.

3-Nitrohexanol(2) 24 . - Man erhält es aus 1-Nitrobutan und Acetaldehyd ¹⁴⁾. Gelbe, ölige Flüssigkeit, Sdp._{0.5} = 76 - 77°C, Ausbeute 68 % d. Theorie.

Acetat ⁴⁹⁾: Farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 86.2 % d.Th., Sdp._{0.7} = 78°C.

3-Nitrohexen(2) 24 . - Basenkatalysierte Eliminierung von Essigsäure nach Lit. ⁶⁵⁾. Man erhält eine gelbe, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp.₂₃ = 86 - 87°C. Ausbeute 31.2 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 98.5 %.

1-Nitro-2.3-dimethylbutanol(2) . - Kondensationsprodukt aus Isopropylmethylketon und Nitromethan mit Natriummethylat ²⁸⁾. Gelbe, ölige Flüssigkeit, Sdp._{0.5} = 53 - 55°C. Ausbeute 4.1 % d. Theorie.

Acetat ⁴⁹⁾: Gelbe Flüssigkeit, die bei -33°C kristallisiert. Sdp._{0.1} = 49°C. Ausbeute 56.7 % d. Theorie.

Isomere Olefine 33, 34 und 35 . - Die Umsetzung des Acetats mit Soda in siedendem Benzol nach Lit. ⁶⁵⁾ liefert ein Nitroolefingemisch vom Sdp.₁₄ = 78 - 85°C zu 48.5 % d. Theorie (33 : 71.2 %, 34 : 16.9 % und 35 : 11.9 %). 33 und 34 lassen sich mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie als Reinstoffen isolieren. Die Abtrennung von 35 dagegen ist recht problematisch, so daß dieses Isomere nur im Gemisch mit Verbindung 33 erhalten werden kann. Die spektralen Daten des reinen Isomeren fehlen. Die Struktur von 35 scheint aber durch IR- und NMR-spektroskopische Daten der Mischung gesichert.

1-Nitro-2.3-dimethylbuten(1) 33 . - Gelbe, tränenreizende Flüssigkeit; Reinheitsgrad 97.5 %.

2-Nitromethyl-3-methylbuten(1) 34 . - Farblose Flüssigkeit; Reinheitsgrad 99.8 %.

VIII. Darstellung der isomeren Nitroolefine $C_7H_{13}NO_2$

2-Nitro-4.4-dimethylpentanol(1) 1 . - Es entsteht bei der Umsetzung von 1-Nitro-3.3-dimethylbutan ^{x)} und Formaldehyd ⁵²⁾. Gelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp._{0.4} = 85 - 86°C, die bereits bei Raumtemperatur zu einem schwach gelb gefärbten Feststoff erstarrt. Ausbeute 58.2 % d. Theorie.

Acetat ⁴⁹⁾: Gelbe, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 71.6 % d.Th., Sdp._{1.5} = 82 - 84°C.

2-Nitro-4.4-dimethylpenten(1) 18 . - Das Acetat liefert bei der Umsetzung mit Soda in siedendem Benzol ⁶⁵⁾ Produkt 18, dessen Reinheit durch fraktionierte Destillation bereits > 99% ist. Gelbe Flüssigkeit, die bei -33°C in schwach gelben Kristallen vorliegt. Sdp.₂₀ = 69 - 70°C. Ausbeute 27.8 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 100 %.

1-Nitro-4.4-dimethylpenten(1) 17 . - Aus 18 durch Umlagerung. Zu einer Lösung von 2 g 2-Nitro-4.4-dimethylpenten(1) 18 in 8 ml absolutem Äther gibt man 10 mg Triäthylamin und läßt ca. 4 Tage bei Raumtemperatur stehen. Man filtriert durch mit Phosphorsäure belegtes Kieselgur und erhält ein Gemisch aus ca. 38 % 17 und 62 % 18. Die Trennung erfolgt nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer durch präparative Gaschromatographie. Gelbe, tränenreizende Flüssigkeit. Ausbeute 0.4 g. Reinheit 99.8 %.

2-Nitro-4.4-dimethylpentanol(3) . - Man erhält es aus Pivalaldehyd und Nitroäthan ¹⁷⁾. Gelbe, ölige Flüssigkeit, Sdp._{0.6} = 76 - 77°C. Ausbeute 18.4 % d. Theorie.

Acetat ⁴⁹⁾: Farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 75.2 % d.Th., Sdp._{0.15} = 70 - 71°C.

2-Nitro-4.4-dimethylpenten(2) 32 . - Aus dem Acetat mit Natriumcarbonat in absolutem Benzol ⁶⁵⁾. Gelbe, tränenreizende Flüssigkeit. Sdp.₁₈ = 81 - 82°C. Ausbeute 47.2 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.5 %.

x) Die Nitroverbindung wird aus 1-Jod-3.3-dimethylbutan und Silbernitrit in absolutem Äther nach Lit. ³⁵⁹⁾ erhalten.

2-Nitroheptanol(3) . - Es entsteht aus n-Valeraldehyd und Nitroäthan ¹⁷⁾. Gelbe, ölige Flüssigkeit, kristallisiert bei -33°C . Sdp.₁ = $84 - 86^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 26.7 % d. Theorie.

Acetat ⁴⁹⁾: Gelbe, ölige Flüssigkeit. Sdp._{0.2} = $67 - 69^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 81.2 % d. Theorie.

2-Nitrohepten(2) 25 . - Die Umsetzung des Acetats nach Lit. ⁶⁵⁾ liefert eine stechend riechende, gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₂₂ = $108 - 109^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 44.3 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.7 %.

2-Nitro-5-methylhexanol(3) . - Der Nitroalkohol bildet sich bei der Umsetzung von Isovaleraldehyd und Nitroäthan ¹⁷⁾. Gelbe, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 33.4 % d.Th., Sdp._{0.2} = $67 - 69^{\circ}\text{C}$.

Acetat ⁴⁹⁾: Gelbe, ölige Flüssigkeit. Sdp._{0.15} = $68 - 70^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 74.2 % d. Theorie.

2-Nitro-5-methylhexen(2) ²⁷⁾ 65 . - Die basenkatalysierte Essigsäureabspaltung nach Lit. ⁶⁵⁾ liefert eine gelbe, stechend riechende Flüssigkeit. Ausbeute 57.8 % d.Th., Sdp.₁₉ = 90°C . Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.5 %.

3-Nitrohepten(2) 26 . - Aus 2-Nitrohepten(2) 25 durch Umlagerung mit 1 % Triäthylamin. Eine Lösung von 4 g 25 in 16 ml absolutem Äther wird nach dem Zusatz von 40 mg Triäthylamin ca. 6 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Man erhält 17.5 % Umlagerungsprodukt. Das Amin wird durch Filtration durch mit Phosphorsäure belegtes Kieselgur aus dem Isomeren-gemisch entfernt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand durch präparative Gaschromatographie getrennt. Ausbeute 0.3 g. Gelbe, tränenreizende Flüssigkeit. Reinheit 97.8 %.

3-Nitro-5-methylhexanol(2) . - Man erhält es aus 1-Nitro-3-methylbutan und Acetaldehyd ¹⁴⁾. Der Nitroalkohol geht bei der Destillation farblos über, färbt sich aber beim Stehen bei Raumtemperatur bald gelb. Ausbeute 38.5 % d.Th., Sdp._{0.2} = 78°C .

Acetat ⁴⁹⁾: Farblose, ölige Flüssigkeit, die bei -33°C in Form von farblosen Kristallen vorliegt. Ausbeute 86.2 % d.Th., Sdp._{0.3} = $84 - 85^{\circ}\text{C}$.

3-Nitro-5-methylhexen(2) 28 . - Es entsteht aus dem Acetat mit Natriumcarbonat in siedendem Benzol ⁶⁵⁾. Schwach gelbgrüne, tränenreizende Flüssigkeit. Sdp.₁₅ = $91 - 92^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 45.6 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.8 %.

IX. Halogennitroolefine

3.3.3-Trichlor-1-nitropropanol(2) . - Man erhält es aus Chloralhydrat und Nitromethan mit Natriumsulfit ³⁶⁰⁾. Der Nitroalkohol geht bei der Destillation als farblose, ölige Flüssigkeit über, erstarrt aber bei Raumtemperatur rasch zu farblosen Kristallen. Ausbeute 75.5 % d.Th., Sdp._{0.8} = 110°C . Acetat: Mit Acetanhydrid ⁴⁹⁾ entsteht 3.3.3-Trichlor-1-nitro-2-acetoxypropan. Farblose, ölige Flüssigkeit, die unmittelbar nach der Destillation kristallisiert. Ausbeute 87.5 % d.Th., Sdp._{0.2} = 94°C .

3.3.3-Trichlor-1-nitropropen(1) 20 . - Aus dem Acetat erhält man mit Soda in siedendem Benzol ⁶⁵⁾ eine stark tränenreizende, gelbe Flüssigkeit. Ausbeute 40.8 % d.Th., Sdp.₃₀ = 95°C . Das Nitroolefin erstarrt bei -33°C zu gelben Kristallen. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.6 %.

1-Nitropentanol(2) . - Vergleiche Seite 183.

Natriumsalz aus 1-Nitropentanol(2) . - 1 Mol Nitroalkohol in 200 ml Äthanol läßt man unter Eiskühlung und Rühren einer Lösung von 1.3 Mol Natrium in 400 ml Äthanol langsam zutropfen ^{62) 361)}, wobei sich die Natriumverbindung sehr bald abzuscheiden beginnt. Die reine Natriumverbindung ist ein weißes, lockeres Pulver, das für die Umsetzung mit Chlor gut getrocknet werden muß. Ausbeute 70 % d. Theorie.

1-Nitro-1-chlor-pentanol(2) . - Das trockene Natriumsalz wird in absolutem Äther suspendiert, in den unter Eiskühlung und kräftigem Rühren ein mäßig starker Strom trockenen Chlors

eingeleitet wird ³⁶¹⁾. Farblose, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 60 % d. Theorie.

1-Nitro-1-chlor-2-acetoxypentan . - Mit Acetanhydrid nach Lit.⁴⁹⁾. Ausbeute 80.2 % d.Th., Sdp.₁₀ = 108 - 110°C.

1-Nitro-1-chloropenten(1) 48 . - Die Spaltung des Acetats mit Soda in siedendem Benzol ⁶⁵⁾ liefert eine gelbe, stark tränenenerregende Flüssigkeit vom Sdp.₁₈ = 80 - 81°C.

Ausbeute 35 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 100 %.

X. Cyclische Nitroolefine

1-Nitrocyclohexen(1) 37 . - Bei der Addition von Distickstoff-tetroxid an Cyclohexen ⁷³⁾ in absolutem Äther in Gegenwart eines schwachen Sauerstoffstroms erhält man nach der Aufarbeitung zunächst zwei Produkte. Bei der Destillation geht 2-Nitrocyclohexanol Sdp._{0.2} = 55 - 57°C als leicht gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit über. Die zweite Verbindung 1,2-Dinitrocyclohexan ist ebenfalls eine ölige, gelbe Flüssigkeit und siedet bei 101 - 102°C/0.3 Torr.

1-Nitrocyclohexen(1) 37 gewinnt man aus einer ätherischen Lösung von 1,2-Dinitrocyclohexan bei der Behandlung mit wässriger Natronlauge. Gelbe, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} = 67 - 68°C. Ausbeute 41.6 % d. Theorie. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 99.6 %.

1-Nitro-3-methylcyclohexen(1) 45 . - Die Anlagerung von N₂O₄ an 3-Methylcyclohexen(1) in absolutem Äther ergibt die Dinitroverbindung in einer Ausbeute von 38 % d. Theorie ⁷³⁾. Gelbliche, ölige Flüssigkeit, Sdp._{0.15} = 74 - 75°C. Die Umsetzung mit wässriger Natronlauge liefert 45. Gelbe, stechend riechende Flüssigkeit, die bei -33°C kristallisiert. Ausbeute 64.4 % d.Th., Sdp._{0.7} = 77 - 78°C. Reinheit durch präparative Gaschromatographie 100 %.

Isomere Olefine 38, 44 und 47 . - Die Addition von N₂O₄ an 1-Methylcyclohexen(1) nach Lit.⁷³⁾ und die nachfolgende

Behandlung der isolierten Dinitroverbindung mit wässriger Natronlauge führt zu keinem einheitlichen Produkt. Die Destillation der Dinitroverbindung ergibt eine gelblich-grüne, viskose Flüssigkeit vom Sdp._{0.8} = 118 - 120°C. Ausbeute 21.4 % d. Theorie. Die Umsetzung des Dinitroderivats mit wässriger Natronlauge liefert ein Isomerengemisch mit dem Sdp.₁₃ = 110 - 124°C und der Produktverteilung 47 : 39 %, 38 : 20 % und 44 : 41 %. Die Ausbeute beträgt 67.7 % d. Theorie. Verbindung 47 kann aus der hellgelben Flüssigkeit durch präparative Gaschromatographie isoliert und in einer Reinheit von 98.4 % erhalten werden. Die Isomeren 38 und 44 lassen sich unter unseren gaschromatographischen Bedingungen nicht trennen.

1-Nitromethylcyclohexanol(1) . - Man erhält es aus Cyclohexanon und Nitromethan mit Natriummethylat nach Lit.³⁸⁾. Ölige, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit. Ausbeute 36.5 % d.Th., Sdp._{1.6} = 75°C.

Acetat ⁴⁹⁾: Farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute 74.2 % d.Th., Sdp._{1.5} = 91 - 92°C.

Isomere Olefine 38 und 42 . - Nach Lit.⁶⁵⁾ erhält man bei der Umsetzung von 1-Nitromethylcyclohexyl-1-acetat mit Soda in siedendem Benzol ein Nitroolefin-Gemisch (38 : 37.5 % und 42 : 62.5 %) vom Sdp.₁₂ = 98 - 108°C zu 51.5 % d. Theorie, das durch präparative Gaschromatographie getrennt wird.

1-Nitromethylcyclohexen(1) 38 . - Farblose Flüssigkeit, die bei -33°C kristallisiert und eine starke tränenreizende Wirkung besitzt. Reinheitsgrad 99.8 %.

Cyclohexylidennitromethan 42 . - Gelbe, tränenreizende Flüssigkeit. Für die Reinheit von 42 (>96%) läßt sich nur eine untere Grenze angeben, da schon bei der gaschromatographischen Bestimmung eine geringe Umlagerung stattfindet.

1-Nitromethylcyclopentanol(1) . - Die Darstellung erfolgt aus Cyclopentanon und Nitromethan mit Natriummethylat nach Lit.³⁸⁾. Leicht gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die bei 89 - 90°C/0.5 Torr siedet. Ausbeute 24 % d. Theorie.

Acetat ⁴⁹⁾: Gelbliche, ölige Flüssigkeit. Ausbeute 77.5 % d.Th., Sdp._{0.2} = 75 - 76°C.

Isomere Olefine 39 und 43 . - Die Essigsäureeliminierung aus 1-Nitromethylcyclopentyl-1-acetat mit Natriumcarbonat in siedendem Benzol ⁶⁵⁾ ergibt ein Nitroolefingemisch, das durch präparative Gaschromatographie getrennt worden ist. Der Siedepunkt des tränenreizenden Gemisches, das 66 % 39 und 34 % 43 enthält, beträgt bei 15 Torr 95 - 118°C. Ausbeute 45 % d. Theorie. Das Produktverhältnis zwischen 39 und 43 ist nur schlecht reproduzierbar und hängt sehr stark von äußeren Bedingungen ab. 1-Nitromethylcyclopenten(1) 39 . - Farblose Flüssigkeit, die bei -33°C kristallin vorliegt und bei 83 - 84°C/12 Torr siedet. Reinheitsgrad 99.9 %.

Cyclopentylidennitromethan 43 . - Gelbe Flüssigkeit, für die kein Reinheitsgrad angegeben werden kann, da das exo-Isomere schon bei der gaschromatographischen Bestimmung eine beträchtliche Umlagerung erkennen läßt.

1-Nitro-2-methylencyclohexan 40 und 1-Nitro-2-methylencyclopentan 41 . - Die cyclischen Nitroverbindungen 40 und 41 mit der exo-Methylengruppierung werden durch 1.3-Nitroallylumlagerung der Isomeren 38 und 39 synthetisiert. Die reinen Isomeren 1-Nitromethylcyclohexen(1) 38 und 1-Nitromethylcyclopenten(1) 39 werden in Substanz bei Raumtemperatur mehrere Male mit nitrosen Gasen, die dem Dampfraum über konzentrierter Salpetersäure entnommen worden sind, versetzt, und dabei kräftig geschüttelt, wobei ein Farbumschlag ins Grünliche zu beobachten ist. Die Umlagerung wird gaschromatographisch verfolgt und dann abgebrochen, wenn eine Maximalkonzentration an 40 und 41 erreicht ist. Die Trennung erfolgt durch präparative Gaschromatographie.

1-Nitro-2-methylencyclohexan 40 . - Farblose Flüssigkeit; Reinheitsgrad 97.5 %.

1-Nitro-2-methylencyclopentan 41 . - Farblose Flüssigkeit; Reinheitsgrad 98.2 %.

1-Nitro-2-methylcyclopenten(1) 46 . - 1-Nitromethylcyclopenten(1) 39 wird in Substanz bei Raumtemperatur mit nitrosen

Gasen behandelt und zu 1-Nitro-2-methylen-cyclopentan 41 umgelagert. Das entstandene Isomerengemisch wird mit einer geringen Menge Triäthylamin versetzt und einige Tage bei Raumtemperatur gehalten, bis die Umsetzung zu 46 vollständig ist. Die Trennung mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie liefert eine gelbe Flüssigkeit, deren Reinheit 96.5 % beträgt.

XI. Ozonspaltungen

1) Ozonisierung von 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2

Das Schema einer Ozonisierungsapparatur und die ausführliche Beschreibung einer Ozonisierungsanlage findet man im "Organikum" ³⁵⁶⁾. Der Bombensauerstoff wird zum Trocknen durch eine mit conc. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und anschließend durch zwei Trockentürme geleitet, die mit Calciumchlorid und Silicagel gefüllt sind. Ein lose mit Watte gestopfter Trockenturm verhindert das Mitreißen staubförmigen Trockenmaterials. Als Reaktionsgefäß dient eine Waschflasche mit Glasfritten-einsatz, die mit Aceton/Trockeneis bei -78°C gehalten wird.

8.7 mMol 3-Nitro-2-methylbuten(1) 2 werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und bei der angegebenen Temperatur mit einem ozonhaltigen Sauerstoffstrom behandelt. Nach etwa 20 Minuten färbt sich die Reaktionslösung blau, und in einer nachgeschalteten Waschflasche mit wässriger Kaliumjodidlösung scheidet sich Jod ab. Das überschüssige Ozon wird mit Stickstoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt und dieses anschließend unter Rühren (Magnetrührer) in kleinen Portionen zu einer gekühlten Lösung (Aceton/Trockeneis) von 2.6 g (ca. 10 mMol) Triphenylphosphin in 20 ml Methylenchlorid gegeben. Eine Probe darf Kaliumjodidlösung nicht mehr oxydieren. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und dabei langsam von einem Stickstoffstrom durchperlt, den man sofort in eine nachgeschaltete Waschflasche mit heißer Dimedon-Lösung einleitet. Das Dimedon-Formaldehyd-Produkt wird nach einer Vorschrift von E.C. Horning und M.G. Horning ³⁵⁷⁾ gewonnen.

Nach ca. 4 Stunden wird die methylenchloridhaltige Mischung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der ölige, schleimige Rückstand wird mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung extrahiert, anschließend mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum vorsichtig eingeeengt und schließlich destilliert. Man erhält 0.4 g 2-Nitrobutanon(3), eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom Sdp.₂₀ = 110 - 112°C. Ausbeute 40 % d. Theorie.

2) Ozonisierung von 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10

17.4 mMol 2-Nitro-3-methylbuten(1) 10 werden in 100 ml Methylenchlorid, wie eben beschrieben, mit Ozon behandelt, wobei die gelbe Lösung rasch farblos wird. Das Ozonid wird mit 5.4 g (20 mMol) Triphenylphosphin in 25 ml Methylenchlorid bei -78°C reduziert, nachdem überschüssiges Ozon mit Stickstoff ausgeblasen worden ist. Es entsteht eine orange-gelbe Lösung. Unmittelbar an das Reaktionsgefäß ist eine mit Eisen(II)sulfat und verd. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche angeschlossen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur leitet man einen geringen Stickstoffstrom durch die Reaktionsmischung und kann nach ca. 20 Minuten die Bildung des eigenartig grün-braun gefärbten Eisen-Nitroso-Komplexes deutlich wahrnehmen. Bei Luftzutritt entstehen im Reaktionsgefäß sofort braune Gase, ein weiterer sicherer Nachweis für die Bildung nitroser Gase während der Ozonidspaltung. Man schüttelt die auf Raumtemperatur erwärmte organische Phase mehrmals gut mit Wasser aus und erhitzt den wässrigen Extrakt zusammen mit einer alkoholischen Dimedon-Lösung in Gegenwart von etwas Piperidin ca. 20 Minuten unter Rückfluß. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Äthanol/Wasser (50:50) umkristallisiert. Das Dimedon-Formaldehyd-Kondensationsprodukt Methylen-bis-dimethyldihydroresorcin besitzt einen Festpunkt von 189 - 190°C. Die Methylenchloridlösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt. Es resultiert ein gelblicher, schleimiger Brei, der intensiven Buttersäuregeruch aufweist. Man behandelt mit 1 n NaOH-Lösung und filtriert das zurückbleibende Triphenylphosphinoxid

(Fp. 149 - 151°C) ab. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wird die wässrige Phase ausgeäthert. Der Äther wird über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer abgezogen und der verbleibende Rückstand an Hand der gaschromatographischen Retentionszeit, des IR-Spektrums und des p-Bromphenacyl-esters ³⁵⁶⁾ eindeutig als Isobuttersäure charakterisiert. Man erhält 0.5 g rohe Isobuttersäure, d.h. 33 % d. Theorie.

3) Ozonisierung von 1-Nitro-3-methylbuten(1) 2

17.4 mMol 1-Nitro-3-methylbuten(1) 2 werden in 80 ml Methylenchlorid bei -78°C ca. 45 Minuten mit Ozon behandelt. Die von überschüssigem Ozon befreite und mit Triphenylphosphin reduzierte Lösung riecht nach Ameisensäure, die gaschromatographisch identifiziert wird. Als weitere Spaltungsprodukte werden Nitrose Gase und Isobutyraldehyd (2.4-Dinitrophenylhydrazon aus Äthanol Fp. 178 - 180°C) nachgewiesen.

XII. Gleichgewichtsuntersuchungen und Umlagerungsreaktionen

Die stickoxid- und basenkatalysierten Isomerisierungen und die thermischen Umlagerungen werden in kleinen Kölbchen (ca. 10ccm) mit einem Normalschliff und einem seitlichen Ansatz ausgeführt, der mit einem Silicongummi abgedichtet ist, so daß der Inhalt mit einer Hamilton-Spritze jederzeit leicht zugänglich ist. Die reinen Isomeren werden in die luft- und feuchtigkeitsgeschützten Kölbchen gebracht und das vorausberechnete Volumen an Katalysator mit einer Hamilton-Spritze durch den Silicon-Gummi zum Ausgangsprodukt hinzugefügt. Dem Reaktionsgemisch entnimmt man nun in gewissen Zeitabständen durch den Silicon-Gummi Proben und spritzt diese in den Gaschromatographen ein. Die basenkatalysierte Isomerisierung wird dabei augenblicklich durch rasche Bindung und Neutralisierung des leichtflüchtigen Amins an der speziellen Säulenfüllung unterbrochen. Das Gleichgewicht gilt als erreicht, wenn von den reinen Tautomeren ausgehend sich dieselbe Konzentration eingestellt hat und weitere Messungen in genügenden zeitlichen Abständen zeigen, daß die Zusammensetzung der Mischung unverändert bleibt.

XIII. Elementaranalysen

Tabelle 27

Elementaranalysen der Nitroolefine $C_5H_9NO_2$

Nr.	Ber.	C 52.20	H 7.83	N 12.18
<u>1</u>	Gef.	52.36	7.98	12.46
<u>2</u>	Gef.	52.44	8.02	12.15
<u>3</u>	Gef.	52.08	7.84	12.11
<u>4</u>	Gef.	52.41	8.01	11.87
<u>5</u>	Gef.	52.55	7.99	12.23
<u>6</u>	Gef.	52.11	7.78	12.00
<u>7</u>	Gef.	52.48	7.98	12.32
<u>8</u>	Gef.	52.75	7.97	12.51
<u>9</u>	Gef.	52.43	7.92	11.96
<u>10</u>	Gef.	52.13	7.70	11.97
<u>11</u>	Gef.	52.44	7.96	12.37
<u>12</u>	Gef.	52.39	7.87	12.14
<u>29</u>	Gef.	52.17	7.90	11.92
<u>30</u>	Gef.	52.49	7.83	12.37
<u>31</u>	Gef.	52.56	7.70	11.98

Tabelle 28

Elementaranalysen der Nitroolefine $C_6H_{11}NO_2$

Nr.	Ber.	C 55.80	H 8.53	N 10.85
<u>13</u>	Gef.	55.61	8.50	11.00
<u>14</u>	Gef.	55.90	8.34	10.98
<u>15</u>	Gef.	55.88	8.60	10.87
<u>16</u>	Gef.	55.90	8.48	10.67
<u>19</u>	Gef.	55.91	8.55	11.02
<u>21</u>	Gef.	56.13	8.56	10.56
<u>22</u>	Gef.	56.09	8.54	10.84
<u>23</u>	Gef.	56.04	8.47	10.79
<u>23a</u>	Gef.	55.98	8.31	10.93
<u>24</u>	Gef.	55.84	8.50	10.54
<u>33</u>	Gef.	55.54	8.48	10.60
<u>34</u>	Gef.	55.71	8.57	10.85

Tabelle 29 Elementaranalysen der Nitroolefine $C_7H_{13}NO_2$

Nr.	Ber.	C	58.75	H	9.09	N	9.79
<u>17</u>	Gef.		58.90		9.16		9.51
<u>18</u>	Gef.		58.65		8.92		10.06
<u>25</u>	Gef.		58.80		9.08		9.70
<u>26</u>	Gef.		58.71		9.15		9.83
<u>27</u>	Gef.		58.99		9.16		10.00
<u>28</u>	Gef.		58.66		8.97		9.42
<u>32</u>	Gef.		58.95		8.96		9.64

Tabelle 30 Elementaranalysen der Halogennitroolefine

Nr.	$C_3H_2Cl_3NO_2$	Ber.	C	18.90	H	1.05	N	7.35
<u>20</u>		Gef.		19.05		1.14		7.42
	$C_5H_8ClNO_2$	Ber.	C	40.15	H	5.35	N	9.36
<u>48</u>		Gef.		39.93		5.40		9.43

Tabelle 31 Elementaranalysen der cyclischen Nitroolefine $C_6H_9NO_2$

Nr.	Ber.	C	56.70	H	7.08	N	11.00
<u>37</u>	Gef.		57.14		7.31		11.00
<u>39</u>	Gef.		56.66		7.31		11.15
<u>41</u>	Gef.		56.70		6.91		11.00
<u>43</u>	Gef.		56.68		7.02		10.85
<u>46</u>	Gef.		56.85		7.20		11.20

Tabelle 32 Elementaranalysen der cyclischen Nitroolefine $C_7H_{11}NO_2$

Nr.	Ber.	C	59.60	H	7.80	N	9.94
<u>38</u>	Gef.		59.90		7.91		9.76
<u>40</u>	Gef.		59.59		8.10		9.90
<u>42</u>	Gef.		59.44		7.99		9.84
<u>45</u>	Gef.		59.39		8.02		10.00
<u>47</u>	Gef.		59.86		7.75		9.70

Literaturverzeichnis

- 1) L. Haitinger, Liebigs Ann. Chem. 193, 366 (1878)
L. Haitinger, Mh. Chem. 2, 287 (1881)
- 2) L. Henry, Bull. acad. roy. Bel. 34, 547 (1898)
L. Henry, C. 69 I, 193 (1898)
- 3) R. Schiff, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1141 (1874)
- 4) V. Meyer u. P. Askenasy, Ber. dtsh. chem. Ges. 25,
1701 (1892)
- 5) Y.V. Baskov u. V.V. Perekalin, Zh. Organ. Khim. 1,
236 (1965) ; C.A. 62, 16034 h (1965)
- 6) L. Henry, Bull. Soc. chim. France 13, 999 (1895)
- 7) O. von Schickh, Angew. Chemie 62, 547 (1950)
- 8) J.F. Bourland u. H.B. Hass, J. org. Chemistry 12,
704 (1947)
- 9) J. Boileau, Bull. Soc. chim. France 1954, 758
- 10) S. Kambe u. H. Yasuda, Bull. Chem. Soc. Yap. 41(6),
1444 (1968)
- 11) M.J. Astle u. F.P. Abbott, J. org. Chemistry 21,
1228 (1956)
- 12) D. Nightingale u. J.R. Janes, J. Amer. chem. Soc. 66,
352 (1944)
- 13) C.D. Schmidle u. R.C. Mansfield, Ind. Eng.Chem. 44,
1388 (1952)
- 14) B.M. Vandervilt u. H.B. Hass, Ind. Eng. Chem. 32,
34 (1940)
- 15) C.A. Sprang u. E.F. Degering, J. Amer. chem. Soc. 64,
1063 (1942)
- 16) M.M. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 298 (1904)
- 17) E. Schmidt, A. Ascherl u. L. Mayer, Ber. dtsh. chem. Ges.
58, 2430 (1925)
- 18) N. Levy u. C.W. Scaife, J. chem. Soc. (London) 1946,
1093, 1100
N. Levy, C.W. Scaife u. A.E. Wilder - Smith, J. chem.
Soc. (London) 1946, 1096
- 19) G.D. Buckley u. C.W. Scaife, J. chem. Soc. (London)
1947, 1471

- 20) H.B. Hass u. E.F. Riley, Chem. Reviews 32, 406 (1943)
- 21) G. Hesse u. M. Maurer, Liebigs Ann. Chem. 658, 21 (1962)
- 22) C.B. Gairaud u. G.R. Lappin, J. org. Chemistry 18, 1 (1953)
- 23) L.F. Fieser u. W.H. Daudt, J. Amer. chem. Soc. 68, 2248 (1946)
- 24) L.F. Fieser u. M. Gates, J. Amer. chem. Soc. 68, 2249 (1946)
- 25) H. Feuer, A.T. Nielsen u. C.E. Colwell, Tetrahedron 19, Suppl. 1, 57 (1963)
- 26) C.D. Hurd u. M.E. Nilson, J. org. Chemistry 20, 927 (1955)
- 27) H.B. Fraser u. G.A.R. Kon, J. chem. Soc. (London) 1934, 604
- 28) A. Lambert u. A. Lowe, J. chem. Soc. (London) 1947, 1517
- 29) C.A. Grob u. W. von Tschanner, Helv. chim. Acta 33, 1070 (1950)
- 30) H.J. Dauben, H.J. Ringold, R.H. Wade u. A.G. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 73, 2359 (1951)
- 31) F.F. Blicke, U.S. 2,846,474, Aug. 5, 1958 ; C.A. 53, 2120 f (1959)
- 32) T.F. Wood u. R.J. Cadorn, J. Amer. chem. Soc. 73, 5504 (1951)
- 33) F.F. Blicke, N.J. Doorenbos u. R.H. Cox, J. Amer. chem. Soc. 74, 2924 (1952)
- 34) D.V. Nightingale, F.B. Erickson u. N.C. Knight, J. org. Chemistry 15, 782 (1950)
- 35) D.V. Nightingale, F.B. Erickson u. J.M. Shackeford, J. org. Chemistry 17, 1005 (1952)
- 36) D.V. Nightingale, D.A. Reich u. F.B. Erickson, J. org. Chemistry 23, 236 (1958)
- 37) D.V. Nightingale, S. Miki, D.N. Heintz u. D.A. Reich, J. org. Chemistry 28, 642 (1963)
- 38) F.I. Carroll, J.D. White u. M.E. Wall, J. org. Chemistry 28, 1240 (1963)
- 39) H.B. Hass u. E.F. Riley, Chem. Reviews 32, 383 (1943)
- 40) G.A.R. Kon, J. chem. Soc. (London) 1951, 843
- 41) M.S. Larrison u. H.B. Hass, U.S. 2,383,603, Aug. 28, 1945 ; C.A. 40, 347 (1946)

- 42) L.M. Kozlov, E.F. Fink u. G.B. Liorber, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S.M. Kirova 23, 148 (1957) ; C.A. 52, 8933 i (1958)
- 43) H. Wieland u. E. Sakellarios, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 898 (1919)
H. Wieland u. E. Sakellarios, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 201 (1920)
- 44) R. Wilkendorf u. M. Trénel, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 306 (1924)
- 45) L. Bouveault u. A. Wahl, Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 134, 1227 (1902)
L. Bouveault u. A. Wahl, Bull. Soc. chim. France 29, 643 (1903)
- 46) H.B. Hass, E.B. Hodge u. B.M. Vanderbilt, Ind. Eng. Chem. 28, 339 (1936)
- 47) H. Cerf de Mauny, Bull. Soc. chim. France 7, 133 (1940)
- 48) N. Levy, C.W. Scaife u. A.E. Wilder - Smith, J. chem. Soc. (London) 1948, 52
- 49) H. Shechter u. J.W. Shepherd, J. Amer. chem. Soc. 76, 3617 (1954)
- 50) J.B. Tindall, Ind. Eng. Chem. 33, 65 (1941)
- 51) M. Pauwels, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 27 (1898)
- 52) M.A. Shaw, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 50 (1898)
- 53) H. Feuer u. S. Markowsky, J. org. Chemistry 29, 929 (1964)
- 54) E. Schmidt, G. Rutz u. M. Trénel, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 474 (1928)
- 55) V.I. Burmistrov u. E.V. Chirkunov, U.S.S.R. 154,253, July 24, 1963 ; C.A. 60, 2759 c (1964) und C.A. 61, 14512 g (1964)
- 56) T.M. Khannanov, L.M. Kozlov u. V.I. Burmistrov, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S.M. Kirova 1959, No.26, 59 ; C.A. 54, 24345 c (1960)
- 57) G.D. Buckley u. C.W. Scaife, Brit. 595,282, Dec. 31, 1947 ; C.A. 42, 3773 b (1948)
- 58) M. Masaki u. M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1808 (1962)

- 59) V.I. Burmistrov, L.M. Kozlov u. T.M. Khannanov, U.S.S.R. 143,787, Jan. 27, 1962 ; C.A. 57, 11020 a (1962)
- 60) V.P. Tsybasov u. V.F. Petrovich, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. 5, 942 (1962) ; C.A. 59, 3756 h (1963)
- 61) J.J. Riehl u. F. Lamy, Chem. Comm. 1969, 406
- 62) E. Schmidt u. G. Rutz, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2142 (1928)
- 63) A.T. Blomquist, W.J. Tapp u. J.R. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 67, 1519 (1945)
- 64) H. Hopff u. M. Capaul, Helv. chim. Acta 43, 1898 (1960)
- 65) H.B. Hass, A.G. Susie u. R.L. Heider, J. org. Chemistry 15, 8 (1950)
- 66) N.L. Drake u. A.B. Ross, J. org. Chemistry 23, 717 (1958)
- 67) H.M. Gold, J. Amer. chem. Soc. 68, 2544 (1946)
- 68) H.M. Gold, U.S. 2,414,594, Jan. 21, 1947 ; C.A. 41, 4166 f (1947)
- 69) G.A. Bonetti, J.J. Gavigan, H.O. Hansen u. R. Rosenthal, U.S. 3,240,823, March 15, 1966 ; C.A. 64, 19445 e (1966)
- 70) G.B. Bachman u. N.W. Standish, U.S. 3,037,061, May 29, 1962 ; C.A. 57, 12320 e (1962)
- 71) C.W. Scaife, H. Baldock u. A.E. Wilder - Smith, Brit. 596,303, Jan. 1, 1948 ; C.A. 42, 3773 e (1948)
- 72) J.L. Riebsomer, Chem. Reviews 36, 196 (1945)
- 73) H. Baldock, N. Levy u. C.W. Scaife, J. chem. Soc. (London) 1949, 2627
- 74) G.A. Bonetti, C.B. De Savigny, C. Michalski u. R. Rosenthal, J. org. Chemistry 33, 237 (1968)
- 75) W.K. Seifert, J. org. Chemistry 28, 125 (1963)
- 76) J.F. Brown, J. Amer. chem. Soc. 79, 2480 (1957)
- 77) C.A. Burkhard u. J.F. Brown, U.S. 2,867,669, Jan. 6, 1959 ; C.A. 53, 11225 d (1959)
- 78) C.W. Scaife u. H. Baldock, U.S. 2,495,424, Jan. 24, 1950 ; C.A. 44, 4021 f (1950)
- 79) C.W. Scaife u. H. Baldock, Brit. 590,513, July 21, 1947 ; C.A. 42, 2984 d (1948)
- 80) A. E. Wilder - Smith, C.W. Scaife u. H. Baldock, Brit. 591,816, Aug. 29, 1947 ; C.A. 42, 921 c (1948)

- 81) F. Boberg u. A. Kieso, Liebigs Ann. Chem. 626, 71 (1959)
- 82) H. Wieland u. E. Blümich, Liebigs Ann. Chem. 424, 75 (1921)
- 83) J.C.D. Brand u. I.D.R. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1958, 629
- 84) J.R. Park u. D.L.H. Williams, Chem. Comm. 1969, 332
- 85) A. Michael u. G.H. Carlson, J. org. Chemistry 4, 169 (1939)
- 86) T.E. Stevens u. W.D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 6008 (1957)
- 87) T.R. Govindachari, K. Nagarajan, B.R. Pai u. N. Arumugam, J. chem. Soc. (London) 1956, 4280
- 88) J. Ville, Bull. Soc. chim. France 1959, 1407
- 89) W.A. Szarek, D.G. Lance u. R.L. Beach, Chem. Comm. 1968, 356
- 90) A. Hassner, J. Kropp u. G. Kent, J. org. Chemistry 34, 2628 (1969)
- 91) K.A. Ogloblin, V.N. Kalikhvich, A.A. Potekhin u. V.P. Semenov, Zh. Obshch. Khim. 34, 170 (1964) ; C.A. 60, 10525 b (1964)
- 92) J.E. Kropp, A. Hassner u. G.J. Kent, Chem. Comm. 1968, 906
- 93) U.E. Dinner, Chem. Comm. 1970, 333
- 94) F.G. Bordwell u. E.W. Garbisch, J. Amer. chem. Soc. 82, 3588 (1960)
- 95) A.A. Griswold u. P.S. Starcher, J. org. Chemistry 31, 357 (1966)
- 96) F.G. Bordwell u. E.W. Garbisch, J. org. Chemistry 27, 2322 (1962)
- 97) F.G. Bordwell u. E.W. Garbisch, J. org. Chemistry 27, 3049 (1962)
- 98) F.G. Bordwell u. E.W. Garbisch, J. org. Chemistry 28, 1765 (1963)
- 99) St. Deswarte, Bull. Soc. chim. France 1969, 522
- 100) A.T. Blomquist u. T.H. Shelley, J. Amer. chem. Soc. 70, 147 (1948)
- 101) W.D. Emmons, W.N. Cannon, J.W. Dawson u. R.M. Ross, J. Amer. chem. Soc. 75, 1993 (1953)
- 102) G. Hesse u. V. Jäger, Liebigs Ann. Chem. 740, 79 (1970)

- 103) U. Dutt, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1968
- 104) K. Klager, J. org. Chemistry 20, 650 (1955)
- 105) J.C. Snowdon u. H.O.L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 69, 1048 (1947)
- 106) W.L.F. Armarego, J. chem. Soc. (London) 1969, 986
- 107) A. Lambert, C.W. Scaife u. A.E. Wilder - Smith, J. chem. Soc. (London) 1947, 1474
- 108) A. Lambert, Brit. 584,792, Jan. 23, 1947 ; C.A. 41, 5144 a (1947)
- 109) C.T. Bahner, J. Tenn. Acad. Sci. 23, 281 (1948) ; C.A. 43, 1716 c (1949)
- 110) R.L. Heath u. A. Lambert, J. chem. Soc. (London) 1947, 1477
- 111) R.L. Heath u. A. Lambert, Brit. 584,793, Jan. 23, 1947 ; C.A. 41, 5142 f (1947)
- 112) A. Lambert u. H.A. Piggott, Brit. 584,789, Jan. 23, 1947 ; C.A. 41, 5143 d (1947)
- 113) R.L. Heath u. H.A. Piggott, J. chem. Soc. (London) 1947, 1481
- 114) R.L. Heath u. J.D. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1485 u. 1486
- 115) G.D. Buckley, J. chem. Soc. (London) 1947, 1494
G.D. Buckley u. E. Ellery, J. chem. Soc. (London) 1947, 1497
- 116) G.D. Buckley, Brit. 571,804, Sept. 10, 1945 ; C.A. 41, 4508 a (1947)
G.D. Buckley, U.S. 2,408,607, Oct. 1, 1946 ; C.A. 41, 1232 h (1947)
- 117) G.D. Buckley, R.L. Heath u. J.D. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1500
- 118) G.D. Buckley u. R.L. Heath, Brit. 582,966, Dec. 3, 1946 ; C.A. 41, 5891 h (1947)
- 119) A. Lambert u. H.A. Piggott, J. chem. Soc. (London) 1947, 1489
- 120) P.A.S. Smith, "Open Chain Nitrogen Compounds", Vol. II
W.A. Benjamin, Inc. New-York-Amsterdam 1965

- 121) H.M. Gold, U.S. Patent 2,510,282, June 6, 1950 ;
C.A. 45, 2015 f (1951)
H.M. Gold, L.J. Druker, R. Yotter, C.J.B. Thor u. G. Lang,
J. org. Chemistry 16, 1495 (1951)
- 122) C.T. Bahner, U.S. 2,527,292, Oct. 24, 1950 ; C.A. 45,
9074 f (1951)
- 123) J.P. Freeman u. W.D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 78,
3405 (1956)
- 124) L.F. Cason u. C.C. Wanser, J. Amer. chem. Soc. 73,
142 (1951)
- 125) C.D. Hurd u. J. Patterson, J. Amer. chem. Soc. 75,
285 (1953)
- 126) A.V. Topchiev u. E.L. Fantalova, Doklady Akad. Nauk
S.S.S.R. 132, 628 (1960) ; C.A. 54, 24476 gh (1960)
- 127) Y. Ishibiki, Nippon Kagaku Zasshi 81, 804 (1960) ;
C.A. 56, 9957 d (1962)
- 128) Y. Misaka, T. Mizutani, M. Sekido u. Sh. Uyeo, Chem.
Comm. 1967, 1258
- 129) R.V. Heinzelmann, M. Tishler u. H.L. Slates, Org.
Syntheses Coll. Vol. 4, 573 (1963)
- 130) V.V. Perekalin u. A.S. Sopova, Zhur. Obshchei Khim. 24,
513 (1954) ; C.A. 49, 6180 g (1955)
- 131) V.V. Perekalin u. M.M. Zobacheva, Nauch. Doklady Vysshei
Shkoly, Khim. i Khim. Tekhnol. 1958, 740 ; C.A. 53,
7968 a (1959)
- 132) V.V. Perekalin u. O.M. Lerner, Zhur. Priklad. Khim. 29,
1610 (1956) ; C.A. 51, 2595 g (1957)
- 133) V.E. Volynskii, V.V. Perekalin u. A.S. Sopova, Zh. Org.
Khim. 3, 1345 (1967) ; C.A. 67, 99358 r (1967)
- 134) V.A. Kon'kova u. V.V. Perekalin, Zhur. Priklad. Khim. 32,
1178 (1959) ; C.A. 53, 17139 i (1959)
- 135) V.V. Perekalin u. A.S. Polyanskaya, Doklady Akad. Nauk
S.S.S.R. 112, 441 (1957) ; C.A. 51, 13866 b (1957)
- 136) V.V. Perekalin u. A.S. Polyanskaya, Zhur. Obshchei
Khim. 27, 1933 (1957) ; C.A. 52, 5410 d (1958)
- 137) F. Boberg u. G.R. Schultze, Chem. Ber. 88, 74 (1955)
- 138) C.T. Bahner, U.S. 2,431,451, Nov. 25, 1947 ; C.A. 42,
2615 i (1948)

- 139) C.T. Bahner, U.S. 2,426,158, Aug. 26, 1947 ; C.A. 41, 7410 e (1947)
- 140) A.T. Nielsen u. T.G. Archibald, Tetrahedron 25, 2393 (1969)
- 141) H. Feuer u. R. Miller, J. org. Chemistry 26, 1348 (1961)
- 142) F. Boberg u. G.R. Schultze, Chem. Ber. 90, 1215 (1957)
- 143) A. Dornow u. A. Müller, Chem. Ber. 93, 32 (1960)
- 144) O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 332, 305 (1904)
- 145) H. Shechter, D.E. Ley u. E.B. Roberson, J. Amer. chem. Soc. 78, 4984 (1956)
- 146) R.T. Gilsdorf u. F.F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 72, 4327 (1950)
- 147) R.T. Gilsdorf u. F.F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 74, 1837 (1952)
- 148) A. Sonn u. A. Schellenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1513 (1917)
- 149) E.P. Kohler u. N.L. Drake, J. Amer. chem. Soc. 45, 1281 (1923)
- 150) C.D. Hurd, U.S. 2,483,201, Sept. 27, 1949 ; C.A. 44, 658 c (1950)
- 151) K. Alder, H.F. Rickert u. E. Windemuth, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2451 (1938)
- 152) H.E. Zimmermann u. T.E. Nevins, J. Amer. chem. Soc. 79, 6559 (1957)
- 153) C. Michalski u. G.A. Bonetti, U.S. 3,297,769, Jan. 10, 1967 ; C.A. 66, 46091 w (1967)
- 154) W.K. Seifert u. P.C. Condit, J. org. Chemistry 28, 265 (1963)
- 155) J. Wiemann u. O. Couvert, Compt. Rend. hebdom. Séances Acad. Sci. 258, 4285 (1964)
- 156) J.B. Tindall, U.S. 2,636,901, Apr. 28, 1953 ; C.A. 48, 2771 f (1954)
- 157) G.A. Bonetti u. C.B. De Savigny, U.S. 3,226,442, Dec. 28, 1965
- 158) A. Dornow, H.D. Jordan u. A. Müller, Chem. Ber. 94, 67 (1961)
- 159) W.E. Noland, R.E. Counsell u. M.H. Fischer, J. org. Chemistry 21, 911 (1956)

- 160) W.E. Noland u. R.E. Bambury, J. Amer. chem. Soc. 77, 6386 (1955)
- 161) S.S. Novikov, G.A. Shvekhgeimer u. A.A. Dudinskaya, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1961, 182 - 184 und 690 - 695 ; C.A. 55, 18559 e u. 22166 h (1961)
- 162) S.S. Novikov, G.A. Shvekhgeimer u. A.A. Dudinskaya, Uspekhi Khim. 29, 187 (1960) ; C.A. 54, 14091 d (1960)
- 163) S.S. Novikov, G.A. Shvekhgeimer u. A.A. Dudinskaya, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1960, 1858 ; C.A. 55, 15368 d (1961)
- 164) G.A. Shvekhgeimer u. A.P. Kryuchkova, Zh. Obshch. Khim 36, 2176 (1966) ; C.A. 66, 76062 e (1967)
- 165) H.L. Holmes, Org. Reactions 4, 60 (1948)
- 166) A.A. Dudinskaya, G.A. Shvekhgeimer u. S.S. Novikov, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1961, 524 ; C.A. 55, 24599 e (1961)
- 167) R.B. Kaplan u. H. Shechter, J. org. Chemistry 26, 982 (1961)
- 168) M. Shamma u. H.R. Rodriguez, Tetrahedron 24, 6583 (1968)
- 169) H. Feuer, R. Miller u. C.B. Lawyer, J. org. Chemistry 26, 1357 (1961)
- 170) H.M. Gold u. K. Klager, Tetrahedron 19, Suppl. 1, 77 (1963)
- 171) A.A. Dudinskaya, G.A. Shvekhgeimer u. S.S. Novikov, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1961, 522 ; C.A. 55, 24599 c (1961)
- 172) E.G. Kataev u. P.S. Mateeva, Zhur. Obshchei Khim. 23, 405 (1953) ; C.A. 48, 3272 d (1954)
- 173) H.M. Teeter, M.J. Danzig u. J.C. Cowan, U.S. 2,901,495, Aug. 25, 1959 ; C.A. 54, 5511 g (1960)
- 174) W.E. Parham u. J.L. Bleasdale, J. Amer. chem. Soc. 72, 3843 (1950)
W.E. Parham u. J.L. Bleasdale, J. Amer. chem. Soc. 73, 4664 (1951)
- 175) W.E. Parham u. W.R. Hasek, J. Amer. chem. Soc. 76, 799 (1954)
W.E. Parham u. W.R. Hasek, J. Amer. chem. Soc. 76, 935 (1954)

- 176) W.E. Parham, H.G. Braxton u. P.R. O'Conner, J. org. Chemistry 26, 1805 (1961)
- 177) H. Stetter u. K. Hoehne, Chem. Ber. 91, 1344 (1958)
- 178) H.O. Larson, T.C. Ooi, A.K.Q. Siu, K.H. Hollenbeak u. F.L. Cue, Tetrahedron 25, 4005 (1969)
- 179) W.E. Noland, H.I. Freeman u. M. Scott Baker, J. Amer. chem. Soc. 78, 188 (1956)
- 180) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon u. R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 295
- 181) M.E. Kuehne u. L. Foley, J. org. Chemistry 30, 4280 (1965)
- 182) A. Risaliti, S. Fatutta, M. Forchiassin u. E. Valentin, Tetrahedron Letters 1966, 1821
- 183) H. Feuer, A. Hirschfeld u. E.D. Bergmann, Tetrahedron 24, 1187 (1968)
- 184) A. Risaliti, M. Forchiassin u. E. Valentin, Tetrahedron 24, 1889 (1968)
- 185) Z. Eckstein, Roczniki Chem. 28, 43 (1954) ; C.A. 49, 8826 b (1955)
- 186) H. Hoffmann, Chem. Ber. 94, 1331 (1961)
- 187) A. Lambert, J.D. Rose u. B.C.L. Weedon, J. chem. Soc. (London) 1949, 42
- 188) C.D. Hurd, M.E. Nilson u. D.M. Wikholm, J. Amer. chem. Soc. 72, 4697 (1950)
- 189) W.E. Noland u. Ph.J. Hartmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 3227 (1954)
- 190) W.E. Noland, G.M. Christensen, G.L. Sauer u. G.G.S. Dutton, J. Amer. chem. Soc. 77, 456 (1955)
- 191) W.E. Noland u. R.F. Lange, J. Amer. chem. Soc. 81, 1203 (1959)
- 192) G.B. Bachman u. D.E. Welton, J. org. Chemistry 12, 208 (1947)
- 193) J. Asunkis u. H. Shechter, J. org. Chemistry 33, 1164 (1968)
- 194) L.M. Kozlov, E.A. Markovich u. B.G. Liorber, Zhur. Obshechi Khim. 30, 1937 (1960) ; C.A. 55, 6366 b (1961)
- 195) L.M. Kozlov, N.E. Grigor'eva u. L.N. Strizhova, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 9, 591 (1966) ; C.A. 66, 54986 g (1967)

- 196) V.M. Belikov, L.V. Ershova u. S.S. Novikov, Zhur. Obshchei Khim. 30, 191 (1960) ; C.A. 54, 22350 h (1960)
- 197) M.B. Frankel u. K. Klager, J. org. Chemistry 23, 494 (1958)
- 198) S.S. Novikov, I.S. Korsakova u. K.K. Babievskii, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1959, 1847 ; C.A. 54, 8599 g (1960)
- 199) S.S. Novikov, I.S. Korsakova u. K.K. Babievskii, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1959, 1480 ; C.A. 54, 1283 i (1960)
- 200) Ruhrchemie A.G. Brit. 706,723, Apr. 7, 1954 ; C.A. 49, 11014 d (1955)
- 201) V.V. Perekalin, V.E. Volynskii u. A.S. Sopova, Zh. Org. Khim. 1968, 718 ; C.A. 69, 2666 v (1968)
- 202) R.C. Sovish u. W. Boettcher, J. Polymer Sci. Pt. A. 2, 5247 (1964) ; C.A. 62, 5346 d (1965)
- 203) A.V. Topchiev, V.P. Alaniya u. M.F. Vagin, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 151, 350 (1963) ; C.A. 59, 8878 gh (1963)
- 204) J.P. Freeman u. W.D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 78, 3405 (1956)
- 205) Th. Severin u. H.J. Böhme, Chem. Ber. 101, 2925 (1968)
- 206) Th. Severin, P. Adhikary u. I. Schnabel, Chem. Ber. 102, 1325 (1969)
- 207) Th. Severin u. I. Schnabel, Chem. Ber. 102, 1707 (1969)
- 208) F.W. Lichtenthaler u. N. Majer, Tetrahedron Letters 1969, 411
- 209) H. Newman u. R.B. Angier, Chem. Comm. 1969, 369
- 210) S. Ranganathan u. B.B. Singh, Chem. Comm. 1970, 218
- 211) O.L. Chapman, P.G. Cleveland u. E.D. Hoganson, Chem. Comm. 1966, 101
- 212) G.B. Howarth, D.G. Lance, W.A. Szarek u. J.K.N. Jones, Chem. Comm. 1968, 1349
- 213) A. Berndt, Angew. Chem. 79, 240 (1967)
- 214) A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969)
- 215) A. Berndt, Tetrahedron Letters 1970, 177
- 216) A. Berndt, Angew. Chem. 80, 666 (1968)
- 217) A. Berndt, Tetrahedron Letters 1970, 173

- 218) V. Jäger, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1970
219) W.B. Deichmann, W.E.M. Donald, K.F. Lampe, I. Dressler u. W.A.D. Anderson, Ind. Med. Surg. 34, 800 (1965) ; C.A. 64, 4153 d (1966)
220) W.B. Deichmann, M.L. Keplinger u. G.E. Lanier, A.M.A. Arch. Ind. Health 18, 312 (1958) ; C.A. 53, 1591 b (1959)
221) S.D. Murphy, C.E. Ulrich u. J.K. Leng, Toxicol. Appl. Pharmacol. 5, 319 (1963) ; C.A. 59, 6889 g (1963)
222) A.S. Josephson, J. Immunol. 96, 699 (1966) ; C.A. 64, 20399 h (1966)
223) M. Koremura, H. Oku, T. Shono u. T. Nakanishi, Takamine Kenkyusho Nempo 13, 198 - 236 (1961) ; C.A. 57, 16450 e (1962)
224) F.C. Bocobo, A.C. Curtis, W.D. Block, E.R. Harrell, E.E. Evans u. R.F. Haines, Antibiotics u. Chemotherapy 6, 385 (1956) ; C.A. 50, 14863 a (1956)
225) G.S. Sidhu, P.B. Sattur u. S.J. Hasan, J. Sci. Ind. Research 19C, 38 (1960) ; C.A. 55, 15381 c (1961)
226) K.F. Lampe, T.J. Mende u. A.P. Mills, J. Chem. Engr. Data 7, 85 (1962) ; C.A. 57, 8413 i (1962)
227) A.P. Mills u. K.F. Lampe, J. Chem. Eng. Data 11, 599 (1966) ; C.A. 66, 5910 u (1967)
228) H. Calus, Z. Eckstein, W. Sobotka u. T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 9, 725 (1961) ; C.A. 60, 5350 d (1964)
229) M. Masui u. H. Sayo, Yakugaku Zasshi 78, 703 (1958)
230) M. Masui u. H. Sayo, Pharm. Bull. (Tokyo) 4, 332 (1956) ; C.A. 51, 9370 a (1957)
231) S.F. Reed u. M. Lustig, J. org. Chemistry 34, 1338 (1969)
232) A.L. Bluhm u. J. Weinstein, J. Amer. chem. Soc. 87, 5511 (1965)
233) J.A. Sousa, J. Weinstein u. A.L. Bluhm, J. org. Chemistry 34, 3320 (1969)
234) V. Jäger, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1969
235) G. Hesse, R. Hatz u. H. König, Liebigs Ann. Chem. 709, 79 (1967)
236) W.O. Haag u. H. Pines, J. Amer. chem. Soc. 82, 387 (1960)

- 237) R.G. Ackman, P. Linstead, B.J. Wakefield u. B.C.L. Weedon, Tetrahedron 8, 221 (1960)
- 238) R.P. Linstead u. E.G. Noble, J. chem. Soc. (London) 1934, 614
- 239) G.A.R. Kon, R.P. Linstead u. J.M. Wright, J. chem. Soc. (London) 1934, 599
- 240) W.E. Hugh u. G.A.R. Kon, J. chem. Soc. (London) 1930, 775
- 241) G.A.R. Kon u. Z.T. Ling, J. chem. Soc. (London) 1934, 596
- 242) E. Rothstein, J. chem. Soc. (London) 1934, 684
- 243) T.J. Prosser, J. Amer. chem. Soc. 83, 1701 (1961)
- 244) C.C. Price u. W.H. Snyder, J. Amer. chem. Soc. 83, 1773 (1961)
- 245) C.K. Ingold u. E. Rothstein, J. chem. Soc. (London) 1929, 8
- 246) G.A.R. Kon u. K.S. Nargund, J. chem. Soc. (London) 1934, 623
- 247) G. Hesse, R. Hatz u. U. Dutt, Chem. Ber. 100, 923 (1967)
- 248) C.K. Ingold, E.de Salas u. C.L. Wilson, J. chem. Soc. (London) 1936, 1328
- 249) J. Sauer u. H. Prahl, Chem. Ber. 102, 1917 (1969)
- 250) A.A. Morton u. E.J. Lanpher, J. org. Chemistry 20, 839 (1955)
- 251) C.D. Broadus, T.J. Logan u. T.J. Flautt, J. org. Chemistry 28, 1174 (1963)
- 252) C.D. Broadus, J. org. Chemistry 29, 2689 (1964)
- 253) A. Schriesheim u. C.A. Rowe, Tetrahedron Letters 1962, 405
- 254) C. Cerceau, M. Laroche, A. Pazderski u. B. Blouri, Bull. Soc. chim. France 1969, 921
- 255) R. Maurel, M. Guisnet u. L. Bove, Bull. Soc. chim. France 1969, 1975
- 256) J. Wolinsky, R.W. Novak u. K.L. Erickson, J. org. Chemistry 34, 490 (1969)
- 257) M. Blanchard, J. Bonné u. J.Cl. Delgrange, Bull. Soc. chim. France 1969, 1706
- 258) D.E. O'Connor u. W.I. Lyness, J. Amer. chem. Soc. 86, 3840 (1964)
- 259) D.J. Burton u. F.E. Herkes, J. org. Chemistry 33, 1854 (1968)

- 260) R. Damico, J. org. Chemistry 33, 1550 (1968)
- 261) M. Gaudry u. A. Marquet, Bull. Soc. chim. France 1969, 4178
- 262) Y. Mialhe u. R. Vessière, Bull. Soc. chim. France 1968, 4181
- 263) M. Rivière u. A. Lattes, Bull. Soc. chim. France 1968, 4430
- 264) C.C. Price u. W.H. Snyder, Tetrahedron Letters 1962, 69
- 265) D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965, S.176
- 266) Y.V. Baskov, T. Urbanski, M. Witanowski u. L. Stefaniak. Tetrahedron 20, 1519 (1964)
- 267) M. Bourillot, R. Rostaing u. G. Descotes, Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C 262, 1080 (1966)
- 268) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon u. R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 290
- 269) G. Hesse, Chromatographisches Praktikum, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1968, S.179
- 270) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase IV, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim 1965, S.118
- 271) E. Cremer u. R. Müller, Z. Elektrochem. 55, 217 (1951)
- 272) E. Cremer u. L. Roselius, Angew. Chemie 70, 42 (1958)
- 273) M. Pestemer, Anleitung zum Messen von Absorptionspektren im Ultraviolett und Sichtbaren, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1964
- 274) N.A. Sokolov u. V.P. Alaniya, Zh. Prikl. Spektrosk. 8, 348 (1968) ; C.A. 69, 6674 (1968)
- 275) K.R. Loos, U.P. Wild u. H.H. Günthard, Spectrochimica Acta 25a, 275 (1969)
- 276) E.A. Braude, E.R.H. Jones u. G.G. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1104
- 277) G. Hesse u. P. Werkhoff, Liebigs Ann. Chem. 740, 91 (1970)
- 278) M. Montagne u. P. Arnaud, Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 254, 4001 (1962)
- 279) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon u. R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 282
- 280) K.R. Loos u. H.H. Günthard, J. Chem. Physics 46, 1200 (1967)

- 281) J.F. Brown, J. Amer. chem. Soc. 77, 6341 (1955)
- 282) M.R. Yagudaev, A.D. Grebenynk, Zh. Org. Khim. 2, 1825 (1966)
- 283) N.B. Colthup, L.H. Daly u. S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press New York and London 1964
- 284) C.N.R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press New York and London 1963
- 285) L.J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen Co. LTD (London) 1954
- 286) H.J. Fröhlin, K.R. Loos u. H.H. Günthard, Helv. chim. Acta 51, 1593 (1968)
- 287) N.J. Demjanow u. N.W. Wiljams, Bull. Acad. Sci. USSR 1931, 1123 ; C. 44 III, 1625 (1932)
- 288) W. Hofmann, L. Stefaniak, T. Urbanski u. M. Witanowski, J. Amer. chem. Soc. 86, 554 (1964)
- 289) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer - Verlag Berlin 1965
- 290) C. Pascual, J. Meier u. W. Simon, Helv. chim. Acta 49, 164 (1966)
- 291) R.P. Linstead u. E.G. Noble, J. chem. Soc. (London) 1934, 610
- 292) J. Niwa, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1512 (1967)
- 293) U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon u. S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969)
- 294) G. Hesse u. V. Jäger, Liebigs Ann. Chem. 740, 85 (1970)
- 295) R.N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1953, 2525
- 296) P. Schagerl, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1969
- 297) R. Huisgen in Houben - Weyl - Müller, Methoden der organischen Chemie, Thieme- Verlag, Stuttgart 1955, 4. Auflage, Bd. 3/1, S.135
- 298) A.A. Frost u. R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964
- 299) C.K. Ingold, C.W. Shoppee u. J.F. Thorpe, J. chem. Soc. (London) 1926, 1477

- 300) C.K. Ingold u. C.W. Shoppee, J. chem. Soc. (London) 1929, 1199
- 301) G.A.R. Kon u. R.P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1929, 1269
- 302) R.H. De Wolfe u. W.G. Young, Chem. Reviews 56, 753 - 901 (1956)
- 303) D. Semenov, C.H. Shih u. W.G. Young, J. Amer. chem. Soc. 80, 5472 (1958)
- 304) C.A. Burkhard u. J.F. Brown, J. org. Chemistry 29, 2235 (1964)
- 305) L. Leseticky u. M. Prochazka, Chem. and Ind. 1970, 744
- 306) P. Werkhoff, unveröffentlichte Ergebnisse
- 307) P. Werkhoff, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1969
- 308) S. Hünig u. M. Kiessel, Chem. Ber. 91, 380 (1958)
- 309) E.P. Kohler u. A. Smith, J. Amer. chem. Soc. 44, 624 (1922)
- 310) Z. Eckstein, T. Urbanski u. H. Wojnowska, Bull. Acad. Polon. Sci., Classe III, 5, 219 (1957) ; C.A. 51, 16319 b (1957)
- 311) Z. Eckstein, T. Urbanski u. H. Wojnowska, Roczniki Chem. 31, 1177 (1957) ; C.A. 52, 9971 i (1958)
- 312) Z. Eckstein, A. Sacha u. T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., Classe III, 5, 213 (1957) ; C.A. 51, 16318 i (1957)
- 313) H.C. Brown, J.H. Brewster u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954)
- 314) R.B. Turner u. R.H. Garner, J. Amer. chem. Soc. 80, 1424 (1958)
- 315) A.C. Cope, D. Ambros, E. Ciganek, C.F. Howell u. Z. Jacura, J. Amer. chem. Soc. 82, 1750 (1960)
- 316) R.B. Fleck, J. org. Chemistry 22, 439 (1957)
- 317) H.C. Brown, J. org. Chemistry 22, 439 (1957)
- 318) O.H. Wheeler, Chem. and Ind. 1954, 900
- 319) E.A. Braude, W.F. Forbes, B.F. Gofton, R.P. Houghton u. E.S. Waight, J. chem. Soc. (London) 1957, 4711
- 320) G. Baddeley, Ann. Repts. on Progr. Chem. 51, 171 (1954)
- 321) C.A. Grob u. J.A. Rumpf, Helv. Chim. Acta 37, 1479 (1954)

- 322) N.H. Cromwell, H.H. Eby u. D.B. Capps, J. Amer. chem. Soc. 73, 1224 (1951)
- 323) E.A. Braude u. J.A. Coles, J. chem. Soc. (London) 1950, 2014
- 324) E.A. Braude u. W.F. Forbes, J. chem. Soc. (London) 1951, 1755
- 325) A. Lucas, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 600,3179 (1899)
- 326) H.B. Hass u. D.E. Hudgin, J. Amer. chem. Soc. 76, 2692 (1954)
- 327) F. Straus u. W. Ekhard, Liebigs Ann. Chem. 444, 163 (1925)
- 328) H. Feuer, J.W. Shepherd u. C. Savides, J. Amer. chem. Soc. 78, 4364 (1956)
- 329) H. Feuer u. P.M. Pivawer, J. org. Chemistry 31, 3152 (1966)
- 330) A. Hassner, J.M. Larkin u. J.E. Dowd, J. org. Chemistry 33, 1733 (1968)
- 331) G.B. Bachmann u. T. Hokama, J. Amer. chem. Soc. 81, 4882 (1959)
- 332) C. Harris, Liebigs Ann. Chem. 319, 251 (1901)
- 333) A. Dornow u. W. Sassenberg, Liebigs Ann. Chem. 602, 14 (1957)
- 334) J. Thiele u. E. Weitz, Liebigs Ann. Chem. 377, 15 (1910)
- 335) Shin-ichiro Fujise, O. Takeuchi, T. Kamioka u. K. Tiba, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1272 (1935)
- 336) G.B. Bachmann u. T. Hokama, J. org. Chemistry 25, 178 (1960)
- 337) J. Boileau, Bull. Soc. chim. France 1954, 761
- 338) St. Deswarte, Bull. Soc. chim. France 1969, 545
- 339) T. Simmons, R.F. Love u. K.L. Kreuz, J. org. Chemistry 31, 2400 (1966)
- 340) K.H. Meyer u. P. Wertheimer, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2374 (1914)
- 341) R.D. Campbell u. F.J. Schultz, J. org. Chemistry 25, 1877 (1960)
- 342) St. Deswarte, Bull. Soc. chim. France 1969, 534
- 343) R.D. Campbell u. Ch.L. Pitzer, J. org. Chemistry 24, 1531 (1959)
- 344) R.E. Schaub, W. Fulmor u. M.J. Weiss, Tetrahedron 20, 373 (1964)

- 345) P.L. Southwick, J.A. Fitzgerald, R. Madhav u. D.A. Welsh,
J. org. Chemistry 34, 3279 (1969)
- 346) S.J. Rhoads, J.C. Gilbert, A.W. Decora, T.R. Garland,
R.J. Spangler u. M.J. Urbigkit, Tetrahedron 19,
1625 (1963)
- 347) H.O. Larson u. E.K.W. Wat, J. Amer. chem. Soc. 85,
827 (1963)
- 348) A. Hassner u. J. Larkin, J. Amer. chem. Soc. 85,
2181 (1963)
- 349) T. Simmons u. K.L. Kreuz, J. org. Chemistry 33, 836 (1968)
- 350) H. Feuer u. P.M. Pivawer, J. org. Chemistry 34,
2917 (1969)
- 351) P.S. Bailey, Chem. Reviews 58, 925 - 1010 (1958)
- 352) L. Horner u. H. Hoffmann, Angew. Chem. 68, 473 (1956)
- 353) G. Hesse, E. Bayer u. P. Thieme, Chem. Ber. 99, 1810 (1966)
- 354) J.C. Earl, F.C. Ellsworth, E.C.S. Jones u. J. Kenner,
J. chem. Soc. (London) 1928, 2697
- 355) J. Attenborrow, J. Elks, B.A. Hems u. K.N. Speyer,
J.chem. Soc. (London) 1949, 510
- 356) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
Berlin 1964
- 357) E.C. Horning u. M.G. Horning, J. org. Chemistry 11,
95 (1946)
- 358) R. Hatz, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1963
- 359) N. Kornblum, B. Taub u. H.E. Ungnade, J. Amer. chem.
soc. 76, 3209 (1954)
- 360) F.D. Chattaway u. P. Witherington, J. chem. Soc.
(London) 1935, 1178
- 361) E. Schmidt u. R. Wilkendorf, Ber. dtsh. chem. Ges. 55,
316 (1922)

L e b e n s l a u f

Peter Jürgen W e r k h o f f

Geboren: 24. Dezember 1941 in Kreuzburg/O.S.
Volksschule: ab 1947 in Förrenbach Krs. Hersbruck
Höhere Schule: ab 1952 Oberrealschule in Hersbruck
Abitur: Juli 1961
Studienbeginn: Wintersemester 1961/62 an der Universität
Erlangen-Nürnberg
Diplomchemiker-
Vorprüfung: Mai 1964
Diplomchemiker-
Hauptprüfung: Februar 1968
Diplomarbeit: März 1968 - Februar 1969 bei Prof. Dr.
G. Hesse, Erlangen, über "Drei-Kohlenstoff-
Tautomerie und Umlagerungsreaktionen einiger
Nitromethylbutene"
Diplomzeugnis: Februar 1969

Seit dem 16. März 1970 Verwalter einer wissenschaftlichen
Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie I der
Universität Erlangen-Nürnberg.

Erlangen, den 6. Juli 1971

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990